

Gleichgewichte und Elektrodenkinetik
des Redoxsystems Durochinon / Durohydrochinon
in Methanol / Wasser

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

1968

vorgelegt von

Jürgen Dohrmann

aus Landsberg

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

**Gleichgewichte und Elektrodenkinetik
des Redoxsystems Durochinon / Durohydrochinon
in Methanol / Wasser**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Dohrmann

aus Landsberg



1. Gutachter: Prof. Dr. K.J. Vetter

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c.mult. I.N. Stranski

Mündliche Prüfung: 13. 2. 1968

Tag der Promotion:

14. Mrz. 1968

Diese Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K.J. Vetter ausgeführt. Ihm gilt mein Dank für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für seine stetige Diskussionsbereitschaft, die den Fortgang dieser Arbeit wesentlich förderte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	6
2. <u>Grundlagen der Gleichgewichtsmessungen</u>	9
2.1 Lösungsmittel	9
2.2 Aciditätsskala in Methanol/Wasser und Standardpuffer	11
2.3 Gleichgewichte in Chinon/Hydrochinon-Redoxsystemen	12
3. <u>Polarographische Untersuchungen</u>	14
3.1 Grundlagen	14
3.1.1 Polarographische Stromspannungskurve bei Diffusionshemmung	15
3.1.2 Polarographische Stromspannungskurve in Systemen mit Semichinonbildung	17
3.2 Ausführung der polarographischen Messungen	18
3.2.1 Messanordnung	18
3.2.2 Substanzen	21
3.2.3 Pufferlösungen	22
3.3 Ergebnisse der polarographischen Messungen	24
3.3.1 Konzentrationsabhängigkeit des kathodischen Grenzstromes	24
3.3.2 Diffusionskoeffizient des Durochinons	27
3.3.3 Konzentrationsabhängigkeit des anodischen Grenzstromes	27
3.3.4 Diffusionskoeffizient des Durohydrochinons	27
3.3.5 Semichinonbildungskonstante	28
3.3.6 pH^+ -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials und 1. Dissoziationskonstante des Durohydrochinons	30
3.3.7 Messung der Diffusionskoeffizienten des Durochinons und des Durohydrochinons an der rotierenden Scheibenelektrode	32
4. <u>ESR-spektroskopische Messung der Semichinonkonzentration</u>	
4.1 Grundlagen	35
4.2 Ausführung der Messung	43
4.2.1 Spektrometer	43
4.2.2 Prüfung der Messanordnung	45
4.2.3 Eichung des Spektrometers	48
4.2.4 Elektrochemische Messanordnung	50
4.3 Auswertung und Ergebnis	53

	Seite
5. <u>Elektrodenkinetische Untersuchung des Durochinon/ Durohydrochinon-Redoxsystems an einer Goldelektrode</u>	60
5.1 Grundlagen	60
5.1.1 Mechanismen einer Redoxelektrode mit Bruttoaustausch von zwei Elektronen	60
5.1.2 Theorie der Stromdichtespannungskurven	62
5.1.3 Elektrochemische Reaktionsordnungen	71
5.2 Ausführung der elektrochemischen Messungen	74
5.2.1 Messzelle	74
5.2.2 Schaltung	76
5.2.3 Substanzen	77
5.2.4 Pufferlösungen	77
5.2.5 Messvorgang	78
5.3 Ergebnisse der elektrodenkinetischen Messungen	80
5.3.1 Stromdichtespannungskurven bei variabler Konzentra- tion des Durochinons bzw. Durohydrochinons im sau- ren Medium $\text{pH}^+=1,22$. Reaktionsordnungen, Durchtritts- faktoren, Austauschstromdichten	80
5.3.2 Stromdichtespannungskurven bei variabler Konzentra- tion des Durochinons bzw. Durohydrochinons im alka- lischen Medium $\text{pH}^+=8,85$. Reaktionsordnungen, Durch- trittsfaktoren, Austauschstromdichten	90
5.3.3 Stromdichtespannungskurven bei variabler Konzentra- tion der H^+ -Ionen. Reaktionsordnungen der H^+ -Ionen	100
6. <u>Diskussion: Mechanismus der Durochinon/Durohydrochinon- Redoxelektrode an Gold</u>	
6.1 Semichinongleichgewicht	108
6.2 Elektrodenkinetik	109
7. <u>Zusammenfassung</u>	116
8. <u>Literatur</u>	119

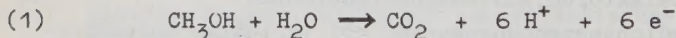
1. Einleitung

Die Untersuchung der Kinetik von Elektrodenvorgängen, an denen organische Substanzen beteiligt sind, hat - sieht man vom zweckfreien wissenschaftlichen Interesse ab - Bedeutung in zweifacher Hinsicht:

für die direkte Umwandlung chemischer in elektrische Energie in Brennstoffzellen (1) und für die Steuerung elektrochemischer Synthesereaktionen (2), (3), (4).

Das Ziel der elektrochemischen Kinetik ist die hypothesefreie Aufteilung einer elektrochemischen Bruttoreaktion in Teilreaktionen potentialbestimmender (Durchtritt eines Elektrons durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt) und rein chemischer Natur (5).

Naturgemäss wächst die Kompliziertheit eines Mechanismus mit der Zahl n der in der Bruttoreaktion ausgetauschten Elektronen. Als Beispiel sei die häufig in Brennstoffzellen eingesetzte Methanolelektrode Gl.(1) genannt, bei der sechs Elektronen ausgetauscht werden.



Diese Reaktion gehört zu einer Gruppe organischer Elektrodenvorgänge, die dadurch bestimmt ist, dass die reagierenden Stoffe S_j mit der Aktivität a_j einer in die Lösung tauchenden indifferenten Metallelektrode kein Gleichgewichtspotential ϵ_0 nach der thermodynamischen Nernstschen Gleichung Gl.(2) erteilen.

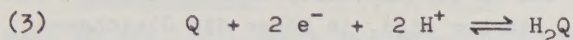
$$(2) \quad \epsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \sum_{j=1}^k \ln a_j^{\nu_j}$$

Die ν_j sind die für oxidierte Stoffe positiv, für reduzierte Stoffe negativ zu rechnenden stöchiometrischen Umsatzzahlen. E_0 ist das Standardpotential. Die Summation wird über alle beteiligten Komponenten $j = 1 \dots k$ ausgeführt.

Im Gegensatz zu diesen sogenannten irreversiblen Elektrodenprozessen steht eine (kleinere) Gruppe reversibler organischer Elektrodenprozesse, zu der z.B. die Chinon/Hydrochinon-Redoxsysteme zählen.

Hier werden nur zwei Elektronen ausgetauscht.

Diese Redoxsysteme Gl.(3) erteilen einer Metallelektrode



ein Gleichgewichtspotential nach Gl.(2).

Q und H_2Q stehen als Abkürzung für ein im allgemeinen substituiertes Chinon bzw. Hydrochinon.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zu den irreversiblen Elektrodenvorgängen besteht darin, dass die Bruttoreaktion Gl.(3) durch Wahl des Elektrodenpotentials ϵ entweder ($\epsilon > \epsilon_0$) in anodischer Richtung (Oxidation des Hydrochinons) oder ($\epsilon < \epsilon_0$) in kathodischer Richtung (Reduktion des Chinons) jeweils mit 100%iger Stromausbeute abläuft. Daher kann die zu ϵ gehörende Stromdichte i eindeutig als Mass für die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden.

Eine systematische Erforschung organischer Elektrodenprozesse muss sich zunächst einer gründlichen Kenntnis solcher einfacher Redoxsysteme versichern.

Die theoretische Behandlung einer Redoxreaktion, bei der zwei Elektronen nacheinander in zwei verschiedenen Durchtrittsreaktionen ausgetauscht werden, wurde erstmals von K. J. Vetter (6) angegeben. Ein solcher Mechanismus impliziert das Auftreten eines Zwischenproduktes, das sich in seiner Oxidationsstufe um den Mehr- oder Minderbesitz eines Elektrons von den Substanzen der Bruttoreaktion unterscheidet.

Als Zwischenprodukt im Fall des Benzochinon(1,4)/Benzo-
hydrochinon(1,4) - Redoxsystems wurde von K. J. Vetter (7) das Benzosemichinon(1,4) experimentell erkannt. Das Benzosemichinon(1,4) existiert in äusserst geringer Konzentration $\bar{c}_m$ auch in Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Stoffen Benzochinon(1,4) und Benzohydrochinon(1,4), (8).

Bei Stromfluss unterscheidet sich aber die Konzentration des Semichinons an der Elektrodenoberfläche c_m um einen von den Austauschstromdichten und den Durchtrittsfaktoren der beiden Durchtrittsreaktionen abhängigen Faktor von der

thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration $\bar{c}_m$. Der dabei entstehende Konzentrationsgradient des Semichinons zieht eine Störung des in (6) entwickelten Mechanismus nach sich, die umso stärker wird, je höher die Gleichgewichtskonzentration $\bar{c}_m$ des Semichinons ist.

Dies ist der Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit:

Das Semichinon ist wegen der Resonanzstabilisierung seines Anions im alkalischen Medium beständiger als im sauren. Die leichte Angreifbarkeit des Benzochinons(1,4) durch OH^- - Ionen verbietet elektrodenkinetische Untersuchungen im alkalischen Medium. Wesentlich widerstandsfähiger gegen OH^- - Ionen ist das Durochinon (DQ)/Durohydrochinon (H_2DQ) - Redoxsystem (2,3,5,6-Tetramethyl-Benzochinon(1,4) bzw. 2,3,5,6-Tetramethylbenzohydrochinon(1,4)). Dieses Redoxsystem erlaubt im alkalischen Medium die Einstellung beträchtlich höherer Semichinongleichgewichtskonzentrationen. (9), (10).

Es werden also am $\text{DQ}/\text{H}_2\text{DQ}$ - Redoxsystem elektrodenkinetische Messungen im pH-Bereich $10 \geq \text{pH} \geq 0$ mit dem Ziel der Aufklärung des Mechanismus dieser Redoxelektrode durchgeführt. Insbesondere wird geprüft, ob der Ansatz (6), der von der Voraussetzung der Vernachlässigbarkeit einer durch den Konzentrationsgradienten des Semichinons an der Elektrodenoberfläche hervorgerufenen Störung ausgeht, in diesem System erhalten bleibt.

Die erfolgreiche Behandlung des Problems setzt die Kenntnis der Gleichgewichte des Systems $\text{DQ}/\text{H}_2\text{DQ}$ im gewählten Lösungsmittel voraus.

Daher gliedert sich die Arbeit in

- a) Gleichgewichtsuntersuchungen mittels Polarographie (Halbstufenpotentiale bzw. Redoxpotentiale und ihre pH-Abhängigkeit) und Elektronenspinresonanzspektroskopie (quantitative Messung des Semichinongleichgewichts)
- b) elektrodenkinetische Messungen.

2. Grundlagen der Gleichgewichtsmessungen

2.1 Lösungsmittel

Wenn es die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanzen gestattet, wird man elektrodenkinetische Messungen praktisch immer in wässrigen Elektrolytlösungen, deren Elektrochemie gut bekannt ist, durchführen. Die zu geringe Löslichkeit des Durochinons bzw. Durohydrochinons erzwingt den Übergang zu einem anderen Lösungsmittelsystem. Sogenannte "aprotische" Lösungsmittel wie Acetonitril bringen zusätzliche Schwierigkeiten vor allem durch ihren kaum vermeidbaren Restwassergehalt (11). Daher fiel die Wahl auf das System Methanol/Wasser ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$) im Gewichtsverhältnis 1/1 (Molenbruch des Methanols $x_M = 0,3597$), dessen Eigenschaften denen des Wassers noch weitgehend ähneln. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über die Elektrochemie dieses Lösungsmittelsystems gegeben.

Die Löslichkeiten von Durochinon und Durohydrochinon sind mit etwa 10^{-2} m ausreichend, ebenso die der zur Unterdrückung des ohmschen Spannungsabfalles und der Migrationsströme in einer Konzentration bis 0,5 m verwendeten Leitsalze KCl und NaCl. In Wasser bewährte Puffersubstanzen halten auch in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ eine genügend hohe Pufferkapazität aufrecht.

Der verhältnismässig hohe Gesamtdampfdruck von 72 Torr bei 25°C (12) verlangt eine sorgfältige Sättigung des Spülgases N_2 in drei hintereinander geschalteten Sättigungsgefässen. Bates (13) hat eine der Definition der wässrigen pH-Skala entsprechende pH^+ -Skala aufgestellt (siehe 2.2).

Der wasserähnliche Charakter des Lösungsmittelgemisches kommt vor allem darin zum Ausdruck, dass die Ionen gelöster Elektrolyte praktisch ausschliesslich durch Wasser solvatisiert werden (14). Die in der Elektrodenbruttoreaktion Gl. (3) vorkommenden H^+ -Ionen entstammen also $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ -Ionen mit wahrscheinlich $n=4$ (15) und nicht $(\text{MeOH})_m\text{H}^+$ -Ionen. Die pK -Werte der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren werden bei $x_M = 0,36$ im Vergleich zu Wasser um nur 1 bis 1,5 pK -Einheiten erhöht. Erst bei $x_M = 0,6$ setzt ein

steilerer Abfall der Dissoziationskonstanten mit steigendem MeOH-Gehalt ein. Der Grund dafür ist nach (15) in der Überlagerung zweier Effekte zu suchen: mit steigendem MeOH-Gehalt nimmt die Dielektrizitätskonstante der Mischung ab, ihr Einfluss auf die Herabsetzung der Dissoziationskonstante wird aber - wenigstens bis $x_M = 0,6$ - teilkompensiert durch die Zunahme der Basizität des Wassers in der Mischung, die durch einen Abbau der Nahordnungsstrukturen des Wassers zu kleineren, basischeren Einheiten erklärt wird. Bei $x_M > 0,6$ überwiegt dann der Einfluss der Abnahme der Dielektrizitätskonstante. Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendete Mischung mit $x_M = 0,36$ liegt noch im Bereich der Basizitätszunahme. Ihre Dielektrizitätskonstante ist 56,3 (16). Wegen ihrer Kationenüberföhrungszahlen $t_{Na^+} = 0,44$ und $t_{K^+} = 0,51$ sind NaCl und KCl praktisch gleich gut geeignet, die Diffusionspotentiale an Elektrolytgrenzflächen in MeOH/H₂O klein zu halten (17).

Im Potentialbereich der Stromspannungskurven der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxreaktion treten im gesamten untersuchten pH⁺-Gebiet an der Quecksilberelektrode keine Störungen durch MeOH-Oxidation auf. An der blanken Platinelektrode ist die Messung der Stromspannungskurven im sauren Medium pH⁺ < 4,5 möglich, da die Cl⁻-Ionen des Leitsalzes die MeOH - Oxidation an Platin vollständig inhibieren (18). An der glatten Goldelektrode tritt auch bei Abwesenheit von Cl⁻-Ionen im sauren Medium keine MeOH- Oxidation auf (19), im alkalischen Medium ist der auf die MeOH-Oxidation entfallende Teilstrom zu vernachlässigen. Allerdings müssen die bei hohen pH⁺-Werten und hohen anodischen Potentialen beobachteten Abweichungen vom theoretischen Verlauf der anodischen Durohydrochinonoxidation durch den inhibierenden Einfluss von MeOH-Oxidationsprodukten auf der Elektrodenoberfläche gedeutet werden (siehe 5.3.2). An Platin und Gold können Stromspannungskurven bei $\varepsilon < 500$ mV gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung auch im alkalischen Medium störungsfrei gemessen werden.

2.2 Aciditätsskala in Methanol/Wasser und Standardpuffer

Die üblicherweise zur Messung der Wasserstoffionenaktivität benutzten Indikatorelektroden bewähren sich in Alkohol/Wasser-Mischungen genauso gut wie in Wasser allein. Eine thermodynamisch relevante Definition der Aciditätsskala benutzt als Standardzustand den des betreffenden Lösungsmittelgemisches. Für MeOH/H₂O im Gewichtsverhältnis 1/1 haben Bates und Mitarbeiter (13) eine analog der wässrigen pH-Skala definierte Aciditätsskala ausgearbeitet. Die für dieses Medium geltenden Aciditätsangaben sind mit einem Kreuz⁺ versehen. Es gilt

$$\text{pH}^+ = - \lg a_{\text{H}^+}$$

a_{H^+} ist also die Aktivität des Wasserstoffions in MeOH/H₂O im Gewichtsverhältnis 1/1.

Als Standardpuffer der Acidität $\text{pH}^+(\text{S})$ dienen nach (13):

- 1) Essigsäure(m), Natriumacetat(m), NaCl(m), $m = 0,1 \text{ Mol/kg}$
 $\text{pH}^+(\text{S}) = 5,49 \text{ (25}^\circ\text{C)}$
- 2) KH₂PO₄(m), Na₂HPO₄(m), NaCl(m), $m = 0,05 \text{ Mol/kg}$
 $\text{pH}^+(\text{S}) = 8,02 \text{ (25}^\circ\text{C)}$

Da zu Beginn der vorliegenden Arbeit ausser den oben genannten keine weiteren Standardpuffer in MeOH/H₂O des Gewichtsverhältnisses 1/1 gemessen waren, wurde wie folgt verfahren: Bates (20) gibt Standardpuffer in MeOH/H₂O-Mischungen von 8,1, 16,3, 33,3, 52,1 und 68,1 Gewichtsprozent MeOH an, die eine genügend sichere Interpolation des $\text{pH}^+(\text{S})$ -Wertes bei 50 Gewichtsprozent MeOH gestatten. Verwendet werden:

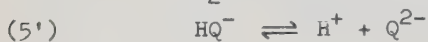
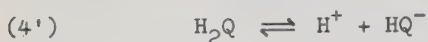
- 3) HCl(m_1), KCl(m_2), $m_1 = 0,011$ und $m_2 = 0,01 \text{ Mol/kg}$
 $\text{pH}^+(\text{S}) = 2,07 \text{ (25}^\circ\text{C)}$
- 4) Na₂B₄O₇(m_1), KCl(m_2), $m_1 = 0,004996$, $m_2 = 0,009992 \text{ Mol/kg}$
 $\text{pH}^+(\text{S}) = 9,42 \text{ (25}^\circ\text{C)}$

Die Art der Puffersubstanzen, die Herstellung der Puffer und die pH^+ -Messung werden in 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben.

2.3 Gleichgewichte in Chinon/Hydrochinon-Redoxsystemen

Im Gleichgewicht mit einem Chinon Q (oxidierte Substanz) und dem entsprechenden Hydrochinon H_2Q (reduzierte Substanz) steht in Lösung eine Substanz mittlerer Oxidationsstufe: das Semichinon HQ (21).

Das Hydrochinon und das Semichinon sind schwache Säuren. Ihre Dissoziationskonstanten sind entsprechend den Reaktionsgleichungen Gl.(4'), (5') und (6'):



$$(4) \quad K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HQ^-]}{[H_2Q]}$$

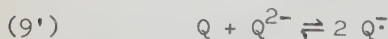
$$(5) \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [Q^{2-}]}{[HQ^-]}$$

$$(6) \quad K_{d,s} = \frac{[H^+] \cdot [Q^{\cdot -}]}{[HQ \cdot]}$$

Zur Abkürzung wird gesetzt $K_1 \cdot K_2 = K_{12}$. K_{12} entspricht der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Für die Bildung des Semichinons $HQ \cdot$ bzw. seines Anions $Q^{\cdot -}$ werden zwei Reaktionsgleichungen formuliert:

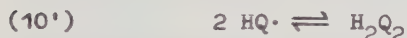


Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten sind

$$(8) \quad K_s = \frac{[HQ \cdot]^2}{[Q] \cdot [H_2Q]}$$

$$(9) \quad K_b = \frac{[Q^{\cdot-}]^2}{[Q] \cdot [Q^{2-}]}$$

Diese Gleichgewichte reichen zur Beschreibung des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems aus. Die ausserdem für gewisse andere Chinon/Hydrochinon-Redoxsysteme in der Literatur diskutierten Gleichgewichte der Chinhydronbildung (22)



und der Anlagerung von H^+ und OH^- an das Chinon (23), (24) liegen beim Durochinon praktisch vollständig auf der Seite des Semichinons bzw. des Chinons.

Sieht man von den einzelnen Dissoziationsstufen der zu ein und derselben Oxidationsstufe gehörigen Substanzen ab, so kann man mit deren analytischer Konzentration eine Rechengrösse K , die Semichinonbildungskonstante, definieren

$$(10) \quad K = K(\text{pH}) = \frac{[S]^2}{[O] \cdot [R]}$$

$[S]$, $[O]$ und $[R]$ sind die analytischen Konzentrationen der Substanzen Semichinon, Chinon und Hydrochinon in allen Dissoziationsstufen. Mit Gl.(11) und den oben definierten Gleichgewichtskonstanten Gl.(4) bis (10) lassen sich die folgenden Zusammenhänge zwischen den Konstanten ausrechnen:

$$[S] = [\text{HQ} \cdot] + [Q^{\cdot-}] = [\text{HQ} \cdot] (1 + K_{d,s}/[\text{H}^+])$$

$$(11) \quad [O] = [Q]$$

$$[R] = [\text{H}_2\text{Q}] + [\text{HQ} \cdot] + [Q^{2-}] = [\text{H}_2\text{Q}] (1 + K_1/[\text{H}^+] + K_{12}/[\text{H}^+]^2)$$

$$(12) \quad K_s = K_b K_{12} / K_{d,s}^2$$

$$(13a) \quad K = K_s \frac{(1 + K_{d,s}/[\text{H}^+])^2}{1 + K_1/[\text{H}^+] + K_{12}/[\text{H}^+]^2}$$

$$(13b) \quad K = K_b \frac{(1 + [H^+]/K_{d,s})^2}{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/K_{12}}$$

Gl. (13a) und (13b) sind äquivalent. Ihrer Definition nach ist die Semichinonbildungskonstante K pH-abhängig. Bei jedem pH-Wert lässt sich K aus den vorgegebenen Einwaagekonzentrationen von Q und H_2Q und der gemessenen Semichinonkonzentration $[S]$ berechnen.

Da sowohl $HQ\cdot$ wie $Q\cdot$ paramagnetisch sind, kann die Summe beider, also $[S]$, mit der selektiven Methode der Elektronenspinresonanz gemessen werden.

K geht für $[H^+] \gg K_{d,s}$, K_1 , K_2 in den pH-unabhängigen Wert K_s , für $[H^+] \ll K_{d,s}$, K_1 , K_2 in den pH-unabhängigen Wert K_b über.

Eine weitere Messmethode für K bietet die Polarographie an (siehe 3.1.2).

In der vorliegenden Arbeit wird nach beiden unabhängigen Messmethoden die Bildungskonstante $K = K(pH)$ des Durosemichinons bestimmt.

3. Polarographische Untersuchungen

3.1 Grundlagen

Die Kenntnis der polarographischen Daten eines Redoxsystems kann für die elektrodenkinetische Untersuchung von beträchtlichem Nutzen sein. Die Gleichspannungspolarographie an der Quecksilbertropfelektrode ermöglicht unter gewissen Voraussetzungen die Bestimmung des Standardpotentials der Redoxreaktion und der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 eines beteiligten Hydrochinons aus der pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials, die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten und in Systemen mit Semichinonbildung die allerdings recht unempfindliche Messung der Semichinonbildungskonstante.

Zwar existieren einige ältere polarographische Untersuchungen an Durochinon. Sie sind jedoch entweder unvollständig oder unter inkommensurablen Bedingungen ausgeführt. Kolthoff (25) misst in $MeOH/H_2O$ -Mischungen des Volumverhältnisses 1/1 bei pH-Werten zwischen 4 und 8, deren Bezugspunkt nicht sicher

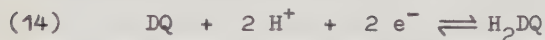
ist, Forestis Messungen (26) in Wasser führen zu unsicheren Aussagen. Bei Müller (27) existiert ein Hinweis auf Untersuchungen an Durochinon. Anscheinend sind diese Messungen jedoch unveröffentlicht geblieben.

Im folgenden werden die Grundlagen der polarographischen Messungen in Kürze so weit dargestellt, wie es zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse geboten erscheint.

3.1.1 Polarographische Stromspannungskurve bei Diffusionshemmung

Alle in diesem Abschnitt angeführten Beziehungen werden nicht nach den Originalarbeiten zitiert. Sie sind in einem der Standardlehrbücher der Polarographie, z.B. (28) zu finden.

Die Gleichung der polarographischen Stromspannungskurve an der Quecksilbertropfenelektrode, an der die diffusionsbestimmte Elektrodenbruttoreaktion Gl.(14)



abläuft, ist

$$(15) \quad \epsilon = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

wenn nur ein Depolarisator in der Lösung vorhanden ist (entweder Durochinon DQ oder Durohydrochinon H_2DQ) und die Wasserstoffionenaktivität durch einen Puffer bis zur Elektrodenoberfläche konstant gehalten wird. I_d ist der Diffusionsgrenzstrom der betreffenden Substanz, I der zum Potential ϵ gehörende Strom. n ist die Zahl der in der Elektrodenbruttoreaktion ausgetauschten Elektronen, hier $n = 2$.

Die Bedeutung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ (ϵ bei $I = I_d/2$) ist

$$(16) \quad E_{1/2} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{H}_2\text{DQ}}^{1/2} \cdot f_{\text{DQ}}}{D_{\text{DQ}}^{1/2} \cdot f_{\text{H}_2\text{DQ}}}$$

mit den Diffusionskoeffizienten D und den Aktivitätskoeffizienten f der beteiligten Substanzen DQ und H_2DQ .

Da sich die jeweiligen Grössen nur wenig unterscheiden, kann mit guter Näherung gesetzt werden

$$(17) \quad E_{1/2} = E'_0$$

Nach der Nernstschen Gleichung Gl.(2) enthält das Potential E'_0 noch einen pH-abhängigen Term, da in der Bruttoreaktion Gl.(14) H^+ -Ionen vorkommen. Bedenkt man, dass H_2DQ in zwei Stufen dissoziiert, so erhält man

$$(18) \quad E_{1/2} = E'_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2)$$

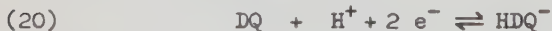
E_0 ist das Standardredoxpotential der Reaktion Gl.(14). Bleibt $[H^+]^2 \gg K_1[H^+] + K_1K_2$, läuft praktisch ausschliesslich Bruttoreaktion Gl.(14) ab mit

$$(19) \quad E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E_0 - 0,059 \text{ pH} \quad (25^\circ\text{C})$$

Bei $[H^+]^2 \ll K_1[H^+] \gg K_1K_2$, also $K_1 \gg [H^+] \gg K_2$, gilt

$$(19') \quad E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln K_1 + \frac{RT}{2F} \ln [H^+] = E_0 - 0,0295 \text{ p}K_1 - 0,0295 \text{ pH} \quad (25^\circ\text{C})$$

da hier die Bruttoreaktion

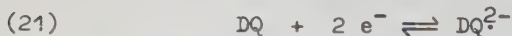


überwiegt.

Wenn $K_1K_2 \gg [H^+]^2 + K_1[H^+]$, also $[H^+] \ll K_1, K_2$ ist, wird $E_{1/2}$ pH-unabhängig:

$$(19'') \quad E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln K_1K_2 = E_0 - 0,0295(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

denn in der nun vorherrschenden Elektrodenbruttoreaktion



kommen keine H^+ -Ionen vor.

Die Auftragung des gemessenen Halbstufenpotentials über dem pH-Wert gibt also drei lineare Teilstücke mit verschiedener

pH-Abhängigkeit, deren Schnittpunkte bei $\text{pH}_1 = \text{pK}_1$ bzw. $\text{pH}_2 = \text{pK}_2$ liegen.

Eine solche Messung ist natürlich nur sinnvoll, wenn die experimentelle Stromspannungskurve tatsächlich der rein diffusionsbestimmten Gl.(15) folgt. Zur Überprüfung wird daher die Differenz $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ der experimentellen Potentiale $\epsilon_{1/4} = \epsilon$ bei $I = I_d/4$ und $\epsilon_{3/4} = \epsilon$ bei $I = 3I_d/4$ gebildet. Es muss sich ergeben:

$$(22) \quad \epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4} = \frac{2RT}{nF} \ln 3 = 28,2 \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C})$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes I_d (μA) an der Quecksilbertropfenelektrode gehorcht der Ilkovič-Gleichung

$$(23) \quad I_d = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

Der Diffusionskoeffizient D (cm^2/s) des Depolarisators kann also aus seiner Konzentration c (mMol/l) in der Lösung bei der Ausflussgeschwindigkeit m (mg/s) und der Tropfzeit t (s) des Quecksilbers über den sich einstellenden Diffusionsgrenzstrom I_d (μA) gemessen werden.

3.1.2 Polarographische Stromspannungskurve in Systemen mit Semichinonbildung

Brdicka (29) hat in Analogie zum vorgehen von Michaelis (21) einen Ausdruck für die polarographische Stromspannungskurve in Systemen mit Semichinonbildung abgeleitet. Die Voraussetzungen sind: das Semichinongleichgewicht im Elektrolyten und an der Elektrodenoberfläche ist stets eingestellt, es tritt nur Diffusionshemmung auf, die Diffusionskoeffizienten und die Aktivitätskoeffizienten des Chinons, Semichinons und Hydrochinons sind angenähert gleich.

Ist nur die oxidierte Form in der Lösung vorhanden, nimmt der Ausdruck die Gestalt Gl.(24) an.

$$(24) \quad \epsilon = E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_d - I}{I} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{(2I - I_d)^2 (K-4) + 4I_d^2} + (2I - I_d) \sqrt{K}}{\sqrt{(2I - I_d)^2 (K-4) + 4I_d^2} - (2I - I_d) \sqrt{K}}$$

Da alle Gleichgewichte im System eingestellt sind, gilt für das Halbstufenpotential weiterhin die pH-Abhängigkeit Gl.(18). K ist die in Gl.(10) definierte Semichinonbildungskonstante. Gl.(24) geht für $K = 0$ in Gl.(15) über. Mit wachsendem K wird ihr Anstieg flacher, bei $K > 16$ treten drei Wendepunkte auf: die Stromspannungskurve spaltet in zwei Stufen gleicher Höhe auf.

In Anlehnung an Michaelis (21) lässt sich ein Indexpotential E_i definieren:

$$(26) \quad \epsilon_{1/4} - E_{1/2} = E_{1/2} - \epsilon_{3/4} = E_i > 0$$

Zwischen der Semichinonbildungskonstante K und dem Indexpotential besteht die Beziehung

$$(27) \quad K = (A - 3/A)^2, \quad A = \exp(E_i F/RT)$$

Durch Vergleich mit Gl.(22) sieht man, dass

$$(28) \quad \epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4} = 2 E_i$$

Das Indexpotential kann bei 25°C also minimal $E_i = 14,1$ mV betragen (keine Semichinonbildung). Entsprechend wird in Gl.

$$(27) \quad K = 0 \text{ für } E_i = 14,1 \text{ mV (25°C).}$$

3.2 Ausführung der polarographischen Messungen

3.2.1 Messanordnung

Die polarographischen Stromspannungskurven wurden mit dem Gleichspannungspolarographen PO 4 der Firma Radiometer (Kopenhagen) aufgenommen. Linearität und Absolutwert der Spannung am Potentiometerausgang des Gerätes stimmten innerhalb der Einstellgenauigkeit von etwa 2 mV mit der Potentiometeranzeige überein. (Überprüfung mit einem Kompensator nach Reussner). Es wurde stets mit der geringstmöglichen Spannungsvorschubgeschwindigkeit 100 mV/min (etwa 4 mV Spannungsänderung während der Lebensdauer eines Tropfens) gearbeitet, so dass bei der verwendeten Dämpfung keine Verzerrung der aufgezeichneten Stromspannungskurve durch das Registriersystem auftrat. Der Masstab auf der Spannungsachse des Polarogramms

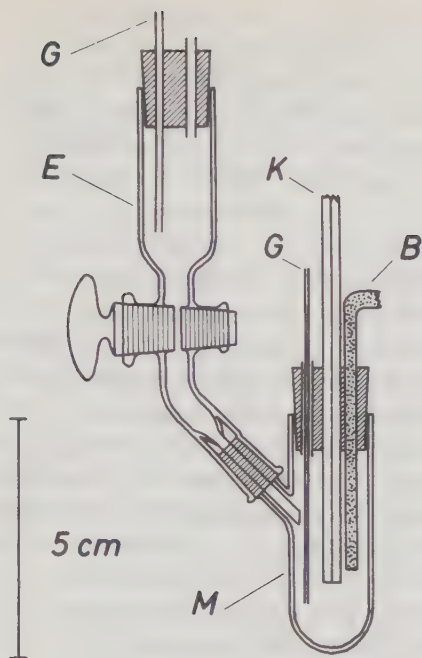


Abb.1 Polarographische Messzelle

entsprach 50 mV/cm. Gemessen wurde der Mittelwert der durch das Tropfenwachstum bedingten Stromschwankung.

Die polarographische Messzelle (Abb.1) besteht aus zwei Teilen, dem Messgefäß M und dem Entlüftungsgefäß E, das über einen seitlichen Schliff mit M verbunden ist. Das luftempfindliche Durohydrochinon wird direkt in M eingewogen, E wird mit Puffer gefüllt. Nach dem Zusammensetzen der Zelle werden beide Teile mit Reinststickstoff (N_2 spezial der Firma Messer, Griesheim, Sauerstoffgehalt < 5 ppm) entlüftet. Danach wird der

Puffer mit N_2 in das Messgefäß gedrückt. Die Probe wird unter N_2 -Rührung aufgelöst. Das Durochinon ist nicht oxidationsempfindlich. Daher können die Lösungen im entsprechenden Puffer ohne besondere vorsichtsmassnahmen hergestellt werden. Bei der Polarographie der Durochinonlösungen wird Teil E also nicht benötigt. Entlüftet wird durch 15minütiges Spülen mit N_2 durch das Gaseinleitungsrohr G. Während der Messung wird der Gasstrom über die Lösung geleitet.

K ist die Tropfkapillare. Die Salzbrücke B (Agar-Agar/KCl ges.) stellt den elektrischen Kontakt zur Gegenelektrode her. Gegenelektrode und Bezugslektrode sind hier identisch. Es wurde eine wässrige gesättigte Kalomelelektrode benutzt.

Messgefäß und Gegenelektrode wurden durch ein Wasserbad auf $25^{\circ}C$ gehalten.

Die am Polarographen eingestellte (und gemessene) Spannung

ist bis auf den ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten und in der Salzbrücke sowie das Diffusionspotential an der Phasengrenze Lösung/KCl-Agar mit dem allein interessierenden Potentialsprung an der elektrolytischen Doppelschicht (gemessen gegen die Bezugsselektrode) identisch. Die auftretenden ohmschen Spannungsabfälle sind wegen der kleinen Ströme gering, müssen aber zur genauen Analyse der Stromspannungskurve eliminiert werden (siehe 3.3.5).

Das Diffusionspotential geht dagegen als systematischer Fehler in die Potentialmessung ein. Es kann jedoch nach Bates (20) an der Grenzfläche Lösung in MeOH/H₂O // ges. KCl in Wasser als konstant und reproduzierbar angesehen werden. Daher ist die Anwendung einer wässrigen Bezugsselektrode bei Messungen in MeOH/H₂O gerechtfertigt. Ausserdem dürfte das Diffusionspotential bei allen Potentialmessungen in dieser Arbeit recht klein sein. Das zeigt die Anwendung der Hendersonschen Gleichung (z.B.5), denn auf der Wasserseite sind die Überföhrungszahlen des K⁺- und des Cl⁻- Ions nahe bei 0,5, und auf der MeOH/H₂O - Seite gilt das gleiche für K⁺, Cl⁻ und sogar auch noch näherungsweise für Na⁺ und Cl⁻ mit der Kationenüberföhrungszahl $t_{Na^+} = 0,44$ (17), die hier günstiger ist als in reinem Wasser. Die Messlösung enthält stets einen Überschuss an KCl oder NaCl.

Da bei der pH⁺- Messung ebenfalls eine wässrige Kalomelelektrode als Bezugsselektrode benutzt wird, tritt wiederum ein Diffusionspotential der gleichen Grössenordnung auf.

Bei der Korrelation der am Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystem gemessenen Potentiale mit dem pH⁺- Wert werden sich daher die durch das Diffusionspotential aufgetretenen Fehler weitgehend kompensieren.

Eine möglicherweise über die Salzbrücke eintretende Veränderung des Wassergehaltes der Lösung kann nach der experimentellen Erfahrung während der kurzen Messzeiten als vernachlässigbar beurteilt werden.

3.2.2 Substanzen

a) Durochinon wurde nach (30) aus Durol (Schuchardt) hergestellt. Vor den Messungen wurde das umkristallisierte Produkt bei etwa 5 Torr und einer Temperatur von $60 - 70^{\circ}\text{C}$ sublimiert. Schmelzpunkt $110 - 111^{\circ}\text{C}$ unter Sublimation.

b) Durohydrochinon wurde aus sublimiertem Durochinon in Anlehnung an eine von Conant und Fieser (22) gegebene Vorschrift gewonnen: 1 g fein gepulvertes DQ wird mit einer Mischung von 1 l H_2O und 500 ml konz. HCl übergossen. Unter Rührung wird eine Lösung von 15 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml konz. HCl eingetropft. Es wird eine halbe Stunde in der Kälte, dann noch eine Stunde bei Siedetemperatur (Rückflusskühler, N_2 -Strom) gerührt. Die Lösung wird auf einem Heisswassertrichter unter einer N_2 -Atmosphäre filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich glänzende weisse Kriställchen von H_2DQ ab, die auf einer Glasfilternutsche unter N_2 abgesaugt werden. Gewaschen wird mit einer Mischung aus 25 ml konz. HCl und 75 ml H_2O , dann mit destilliertem Wasser. Getrocknet wird im Vakuumexsiccator über Silicagel. Ausbeute etwa 60% der Theorie.

Vor den Messungen wurde das Produkt bei 120°C im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr sublimiert. Schmelzpunkt $231 - 233^{\circ}\text{C}$. H_2DQ ist in leicht alkalischer Lösung extrem oxidationsempfindlich. Beim Eindunsten einer Lösung in (pyridin-) vergähtem Aethanol an der Luft bildet sich DQ. Dagegen ist gereinigtes kristallisiertes H_2DQ an der Luft sehr gut beständig.

c) Methanol p.a. Merck konnte ohne Reinigung zur Herstellung des Lösungsmittelgemisches mit

d) tridestilliertem Wasser verwendet werden.

e) Puffersubstanzen und Leitsalze waren p.a. Chemikalien, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Sie wurden lufttrocken oder geeignet getrocknet eingewogen, wie es die Vorschriften, z.B. (31) verlangen.

3.2.3 Pufferlösungen

Alle Pufferlösungen wurden auf der Waage so hergestellt, dass sich stets das richtige Mischungsverhältnis $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ im Gewichtsverhältnis 1/1 einstellte. Der Wassergehalt der Puffersubstanzen (z. B. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) oder der wässrigen Stammlösungen (z.B. 0,5 m Essigsäure) wurde also stets berücksichtigt. Da sich MeOH und H_2O beim Mischen erwärmen, wurde erst nach der Temperierung der Mischung mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ bis zum gewünschten Volumen aufgefüllt. Das Konzentrationsmass ist die Litermolarität m. Die Messung der pH^+ -Werte der Puffer läuft auf die Spannungsmessung an einer Zelle der Art Gl. (29) hinaus.

(29) Indikatorelektrode/Puffer $\text{pH}^+(\text{X})$ in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1 //
Bezugselektrode in H_2O

Als Indikatorelektroden werden bei mittleren pH^+ -Werten eine in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ gequollene Glaselektrode (Typ U der Firma Schott, Mainz) und bei extremeren pH^+ -Werten eine Platin-Wasserstoffelektrode benutzt. Die Potentialdifferenz wurde beim hochohmigen Messobjekt mit einem mV-Meter Typ 26 (Knick, Berlin) oder beim niederohmigen Messobjekt mit einem Kompensator gemessen. Über die Bezugselektrode, eine 3,5 n Kalomelelektrode in Wasser (3,5 NCE), deren elektrischer Kontakt zur Lösung durch ein Keramikdiaphragma vermittelt wird (Bauform 9825 von Schott, Mainz), und das Diffusionspotential an der Phasengrenze gilt das schon in 3.2.1 gesagte. Der Aufbau der Zelle Gl.(29) mit der Wasserstoffindikatorelektrode und deren Behandlung folgten der Standardmesstechnik, die z.B. in (31) beschrieben wird.

Zur Eichung werden die Standardpuffer (2.2) in der Zelle Gl.(29) gemessen. Die erhaltenen Eichgeraden der Zellspannung ϵ gegen den pH^+ -Wert $\text{pH}^+(\text{S})$ des Standardpuffers ermöglichen die Messung des $\text{pH}^+(\text{X})$ des unbekannten Puffers. Für die Wasserstoffelektrode wurde die theoretische Steilheit von $-59 \text{ mV}/\text{pH}^+$ bei 25°C erhalten, wenn der Messwert für den Standardpuffer 2, der aus ungeklärtem Grund sowohl

an der Wasserstoffelektrode, wie an der Glaselektrode und der Chinhydronelektrode um denselben Betrag von der Geraden abweicht, unberücksichtigt bleibt. (Abb.3).

Danach ist dem Puffer der Zusammensetzung des Standardpuffers 2 ein $\text{pH}^+ = 7,75$ zuzuordnen.

Es folgt eine Zusammenstellung der Puffer für die polarographischen Messungen. Die Ionenstärke aller Lösungen wurde mit den Leitsalzen KCl oder NaCl auf $I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 0,25$ m eingestellt.

- 1) NaOH ($c_1 = 0,132$ m), KCl ($c_2 = 0,118$ m), $\text{pH}^+ = 13,2$
- 2) NaOH ($c_1 = 0,04$ m), KCl ($c_2 = 0,21$ m), $\text{pH}^+ = 12,7$
- 3) NaOH ($c_1 = 0,012$ m), KCl ($c_2 = 0,238$ m), $\text{pH}^+ = 12,17$
- 4) Glycin ($c_1 = 0,045$ m), NaOH ($c_2 = 0,055$ m),
NaCl ($c_3 = 0,195$ m), $\text{pH}^+ = 12,02$
- 5) Glycin ($c_1 = 0,049$ m), NaOH ($c_2 = 0,051$ m),
NaCl ($c_3 = 0,199$ m), $\text{pH}^+ = 11,3$
- 6) Glycin ($c_1 = 0,051$ m), NaOH ($c_2 = 0,049$ m),
NaCl ($c_3 = 0,201$ m), $\text{pH}^+ = 10,75$
- 7) Glycin ($c_1 = 0,055$ m), NaOH ($c_2 = 0,045$ m),
NaCl ($c_3 = 0,205$ m), $\text{pH}^+ = 10,12$
- 8) H_3BO_3 ($c_1 = 0,1$ m), NaOH ($c_2 = 0,1$ m),
KCl ($c_3 = 0,15$ m), $\text{pH}^+ = 11,25$
- 9) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($c_1 = 0,025$ m), NaOH ($c_2 = 0,0426$ m),
KCl ($c_3 = 0,157$ m), $\text{pH}^+ = 10,5$
- 10) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($c_1 = 0,025$ m), NaOH ($c_2 = 0,03$ m),
KCl ($c_3 = 0,17$ m), $\text{pH}^+ = 10,1$
- 11) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($c_1 = 0,025$ m), HCl ($c_2 = 0,0188$ m),
KCl ($c_3 = 0,2$ m), $\text{pH}^+ = 8,95$
- 12) KH_2PO_4 ($c_1 = 0,05$ m), Na_2HPO_4 ($c_2 = 0,05$ m),
NaCl ($c_3 = 0,05$ m), $\text{pH}^+ = 7,75$

- 13) KH_2PO_4 ($c_1 = 0,05 \text{ m}$), Na_2HPO_4 ($c_2 = 0,01 \text{ m}$),
 NaCl ($c_3 = 0,17 \text{ m}$), $\text{pH}^+ = 6,82$
- 14) KH_2PO_4 ($c_1 = 0,05 \text{ m}$), Na_2HPO_4 ($c_2 = 0,005 \text{ m}$),
 NaCl ($c_3 = 0,185 \text{ m}$), $\text{pH}^+ = 6,53$
- 15) CH_3COOH ($c_1 = 0,01 \text{ m}$), CH_3COONa ($c_2 = 0,1 \text{ m}$),
 KCl ($c_3 = 0,15 \text{ m}$), $\text{pH}^+ = 6,51$
- 16) CH_3COOH ($c_1 = 0,1 \text{ m}$), CH_3COONa ($c_2 = 0,1 \text{ m}$),
 KCl ($c_3 = 0,15 \text{ m}$), $\text{pH}^+ = 5,50$
- 17) CH_3COOH ($c_1 = 0,1 \text{ m}$), CH_3COONa ($c_2 = 0,01 \text{ m}$),
 KCl ($c_3 = 0,24 \text{ m}$), $\text{pH}^+ = 4,48$

3.3 Ergebnisse der polarographischen Messungen

3.3.1 Konzentrationsabhängigkeit des kathodischen Grenzstromes

In Pufferlösungen, die nur Durochinon enthalten, wurde an der Quecksilbertropfelektrode bei konstanter Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers die Konzentrationsabhängigkeit des kathodischen Grenzstromes gemessen. Die Messwerte wurden stets um den Reststrom im entsprechenden Puffer korrigiert. Da die Grenzströme bei verschiedenen pH^+ -Werten bei verschiedenen Potentialen gegen die Bezugselektrode liegen, treten kleine Veränderungen der Tropfzeit t auf. Trotzdem können alle Messungen einheitlich nach der Ilkovič-Gleichung Gl.(23) für $t = \text{konst.}$ ausgewertet werden, denn mit der schwachen $t^{1/6}$ -Abhängigkeit bleibt der durch Tropfzeitveränderungen entstehende Fehler vernachlässigbar.

Im gemessenen Konzentrationsbereich des Durochinons $8 \cdot 10^{-5} \text{ m} < c_{\text{DQ}} < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ist die Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration c_{DQ} des Durochinons unabhängig vom pH^+ des Puffers $4,5 < \text{pH}^+ < 10$ erfüllt

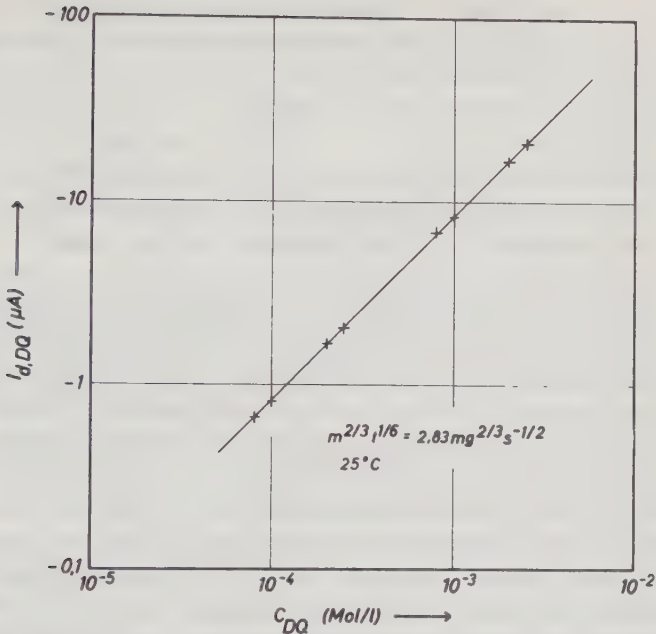


Abb.2 Abhängigkeit der kathodischen Diffusionsgrenzstromdichte an der Hg-Tropfelektrode von der Konzentration des Durochinons

(Abb.2). Die angegebenen Messpunkte sind die Mittelwerte von etwa 100 Einzelmessungen in 10 verschiedenen Puffern gleicher Ionenstärke $I = 0,25$ m und 25° C.

Es erwies sich als unnötig, Dämpfer zur Unterdrückung polarographischer Maxima zuzusetzen: innerhalb der Reproduzierbarkeit von etwa 1% unterschieden sich die Grenzströme ohne Dämpfer nicht von denen, die in Lösungen mit den Dämpfersubstanzen Methylrot oder Methylorange in einer Konzentration von 10 mg bzw. 5 mg/l Untersuchungs- lösung gefunden wurden.

Da die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Druckhöhe h des Quecksilbers dem Gesetz $I_{gr} \sim h^{1/2}$ folgt, kann mit $I_{gr} \sim c_{DQ}$ geschlossen werden, dass ein reiner Diffusions- grenzstrom bei der Reduktion des Durochinons vorliegt. Das experimentelle Ergebnis an einer Kapillare mit

$m^{2/3}t^{1/6} = 2,83 \text{ mg}^{2/3}\text{s}^{-1/2}$ (gemessen unter Arbeitsbedingungen beim Potential des Grenzstromes im Puffer $\text{pH}^+ = 7,75$) lautet:

$$(30) \quad -I_d/c_{DQ} = 8,40 \pm 0,05 \quad [\mu\text{A}/\text{mMol}\cdot\text{l}^{-1}]$$

für die Ionenstärke $I = 0,25 \text{ m}$ und die Temperatur 25° C . Für $\text{pH}^+ > 10$ wurde eine Zeitabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes gefunden, die umso stärker ist, je höher der pH^+ -Wert wird: der Grenzstrom nimmt mit der Zeit ab, und eine zweite Stufe bei einem um 500 mV negativeren Potential bildet sich aus. Extrapoliert man auf den Zeitpunkt des Beginns der Probenauflösung, erhält man den Wert nach Gl.(30). Bei $\text{pH}^+ \leq 10$ ist die Grenzstromänderung während der Zeit der Probenvorbereitung und Messung noch zu vernachlässigen. Es muss also geschlossen werden, dass das Durochinon in alkalischen $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen unter Bildung einer anderen polarographisch reduzierbaren Substanz abreagiert. Möglicherweise findet eine Reaktion des Durochinons über die Methylgruppen statt in der von Bergmann (32) beim 2,3-Dimethyl- α -Naphthochinon beschriebenen Art. Die Kinetik dieser Reaktion wurde nicht näher untersucht. Bemerkenswerterweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch kaum davon abhängig, ob die Probe in Gegenwart oder unter Ausschluss von Luftsauerstoff hergestellt wird. Luftsauerstoff spielt also als Oxidationsmittel keine Rolle.

Alle Aussagen, die aus der Analyse der polarographischen Kurvenform gewonnen werden, sind von der Höhe der polarographischen Stufe unabhängig. Da sich die $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ - und $E_{1/2}$ -Werte (siehe Gl.(22) und Gl.(18)) auch bei $\text{pH}^+ > 10$ als zeitunabhängig erwiesen, können aus ihnen Schlüsse gezogen werden, die unbeeinflusst von der Abreaktion des Durochinons sind (3.3.5).

3.3.2 Diffusionskoeffizient des Durochinons

Da bei der kathodischen Reduktion des Durochinons an der Quecksilbertropfelektrode ein Diffusionsgrenzstrom auftritt, kann der Diffusionskoeffizient des Durochinons nach Gl.(23) ausgerechnet werden. Es ergibt sich mit Gl.(30) für 25° C und die Ionenstärke $I = 0,25 \text{ m}$ in den Puffern der Zusammensetzung (3.2.3)

$$D_{DQ} = 5,9 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \pm 2\%$$

Eine eigene Auswertung einer polarographischen Messung von Smith und Kolthoff (25) gibt für 25° C und $I = 0,1 \text{ m}$ in einer MeOH/H₂O-Mischung des Volumverhältnisses 1/1 den kleineren Wert $D_{DQ} = 4,86 \cdot 10^{-6} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$.

3.3.3 Konzentrationsabhängigkeit des anodischen Grenzstromes

Mit der schon in 3.2.1 beschriebenen Probenvorbereitungstechnik wurde bei $\text{pH}^+ = 9$ und 10 die Abhängigkeit des anodischen Diffusionsgrenzstromes von der Durohydrochinonkonzentration an der gleichen Kapillare unter gleichen polarographischen Arbeitsbedingungen gemessen. Wegen der relativ kleinen Einwaagen und der Empfindlichkeit der Substanz konnte die Genauigkeit der kathodischen Messung Gl.(30) nicht erreicht werden. Es wurde ebenfalls Proportionalität zwischen dem anodischen Grenzstrom an der Quecksilbertropfelektrode und der Konzentration $c_{\text{H}_2\text{DQ}}$ gefunden

$$(31) \quad I_d / c_{\text{H}_2\text{DQ}} = 7,5 \pm 0,2 \quad [\mu\text{A}/\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

3.3.4 Diffusionskoeffizient des Durohydrochinons

Analog zum Vorgehen in 3.3.2 kann der Diffusionskoeffizient des Durohydrochinons nach Gl.(23) aus Gl.(31) errechnet werden. Mit dem für die verwendete Kapillare charakteristischen Wert $m^{2/3} t^{1/6}$ ergibt sich für 25° C und die Ionenstärke $I = 0,25$

$$D_{\text{H}_2\text{DQ}} = 4,8 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \pm 5\%$$

Die polarographisch gemessenen Diffusionskoeffizienten werden in 3.3.7 mit den an einer rotierenden Scheibenelektrode ge-

messenen verglichen.

In 3.1.1 - Gl.(16) - wurde darauf hingewiesen, dass bei gleichen Aktivitätskoeffizienten polarographisches Halbstufenpotential und Standardredoxpotential sich um einen von den Diffusionskoeffizienten der Redoxpartner abhängigen Term unterscheiden. Dieser Beitrag kann jetzt angegeben werden zu $E_{1/2} - E'_0 = -1,4 \text{ mV}$. Er ist innerhalb der hier angestrebten Genauigkeit zu vernachlässigen.

3.3.5 Die Potentialdifferenz $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ und die Semichinonbildungskonstante

In diesem Abschnitt wird die Form der kathodischen Stromspannungskurve der Durochinonreduktion an der Quecksilbertropfelektrode bei Abwesenheit von Durohydrochinon näher untersucht.

In 3.1.1 wurde auf die Bedeutung der Differenz $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ Gl.(22) für die Analyse einer polarographischen Stromspannungskurve eingegangen. Zur Überprüfung von Gl.(22) für diffusionsbestimmte Elektrodenreaktionen müssen die gemessenen Stromspannungskurven vom ohmschen Spannungsabfall zwischen Mess- und Gegenelektrode befreit werden.

Dazu wurden die beim halben Diffusionsgrenzstrom $I_d/2$ bei verschiedenen Konzentrationen des Durochinons in einem Puffer konstanten pH^+ -Wertes gemessenen noch nicht um den ohmschen Spannungsabfall korrigierten Halbstufenpotentiale $E^+_{1/2}$ über dem Strom $I_d/2$ aufgetragen. Dabei wurde eine Gerade erhalten, die darauf hinweist, dass tatsächlich nur ohmscher Spannungsabfall und keine Durchtrittsüberspannungsanteile vorliegen. Der aus der $E^+_{1/2}$ über $I_d/2$ -Darstellung gewonnene Widerstand von einigen Kiloohm liegt in der Nähe der direkt an den Salzbrücken gemessenen Elektrolytwiderstände.

Die $E^+_{1/2}$ über $I_d/2$ -Darstellung gestattet es, den ohmschen Anteil aus der experimentellen Stromspannungskurve zur Bestimmung der $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ - Potentialdifferenzen zu eliminieren und durch Extrapolation der $E^+_{1/2}$ -Werte auf $I = 0$ das unverfälschte Halbstufenpotential $E_{1/2}$ Gl.(18) zu finden. Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlen sind Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen bei

verschiedenen Durochinonkonzentrationen.

Puffer pH^+ $I = 0,25 \text{ m}$ 25° C	$\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4} [\text{mV}]$ Gl.(22), (28)	Semichinonbildungs- konstante K Gl.(10)
4,48	$28,0 \pm 0,3$	-----
5,50	$27,2 \pm 0,5$	-----
6,82	$28,2 \pm 0,3$	-----
7,75	$28,4 \pm 0,3$	-----
8,95	$27,7 \pm 0,5$	-----
10,1	$28,2 \pm 0,3$	-----
11,3	$28,5 \pm 0,3$	$5,7 \cdot 10^{-4} (1,7 \cdot 10^{-3}; 0)$
12,02	$33,0 \pm 0,9$	0,11. (0,16; 0,07)
12,17	$32,5 \pm 0,4$	0,09 (0,10; 0,07)
12,7	$39,0 \pm 0,8$	0,55 (0,63; 0,47)
13,2	$45,3 \pm 0,4$	1,40 (1,46; 1,33)

Tabelle 1

Bis $\text{pH}^+ = 10,1$ hat die Potentialdifferenz $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ innerhalb der Fehlergrenzen den von der Theorie Gl.(22) für einen diffusionskontrollierten Elektrodenprozess vorgeschriebenen Wert von 28,2 mV bei 25° C .

Bei $\text{pH}^+ > 10$ wird dagegen eine Zunahme der $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ -Werte beobachtet. Da die Symmetrie der Stromspannungskurve bezüglich des Halbstufenpotentials gewahrt bleibt und das Halbstufenpotential selbst die erwartete pH^+ -Abhängigkeit zeigt, siehe 3.3.6, muss aus diesem experimentellen Ergebnis auf die Beteiligung eines Semichinongleichgewichtes Gl.(10) geschlossen werden. Die Auswertung der Messungen über das Indexpotential nach Gl.(27) ergibt die pH^+ -abhängige Semichinonbildungskonstante K nach Gl.(10). Sie ist für die pH^+ -Werte 11,3 bis 13,2 in der Spalte 3 der Tabelle 1 mit einem oberen und einem unteren Wert entsprechend dem Fehler des Indexpotentials angegeben.

Man sieht, dass diese Bestimmungsmethode für die Semichinonbildungskonstante K mit der Annäherung des Indexpotentials an den Wert 14,1 mV ($K = 0$) schnell unbrauchbar wird.

Dass das beobachtete Anwachsen der $\epsilon_{1/4} - \epsilon_{3/4}$ -Differenz mit dem pH^+ -Wert in der Tat auf eine Semichinonbildung zurückgeführt werden muss, wird eindeutig aus dem Vergleich der aus den Indexpotentialen errechneten Bildungskonstanten der Tabelle 1 mit den ESR-spektroskopisch gemessenen bewiesen (Abb.14).

3.3.6 pH^+ -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials und Dissoziationskonstante K_1 des Durohydrochinons

Die Prüfung der Form der kathodischen Stromspannungskurve der Durochinonreduktion hat ergeben, dass ein diffusionsbestimmter Elektrodenvorgang an der Quecksilbertropfenelektrode abläuft. Daher muss das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ in Abhängigkeit vom pH^+ die Gl.(18) erfüllen.

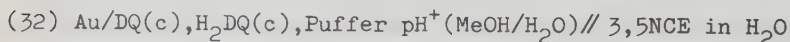
Trägt man die $E_{1/2}$ -Werte über dem pH^+ -Wert auf, so erhält man eine Gerade der Steigung -59 mV/pH^+ für $\text{pH}^+ < 12$ (Abb.3). Für $\text{pH}^+ > 12,5$ geht die Steigung in $-29,5 \text{ mV/pH}^+$ über.

Der pK_1 -Wert der ersten Dissoziationsstufe des Durohydrochinons wird also in $\text{MeOH/H}_2\text{O}$ 1/1 bei 25°C gefunden zu

$$\text{pK}_1 = 12,5 \pm 0,1$$

Innerhalb der Reproduzierbarkeit von etwa $\pm 2 \text{ mV}$ unterscheiden sich die polarographischen Halbstufenpotentiale in Lösungen, die nur Durochinon enthalten, nicht von den Gleichgewichtspotentialen einer äquimolaren Durochinon/Durohydrochinonlösung in einem Puffer des gleichen pH^+ -Wertes.

Die an einer Au-Elektrode gemessenen Gleichgewichtspotentiale ϵ_0 der Kette Gl.(32)



sind ebenfalls in Abb.3 eingezeichnet.

Damit ist gezeigt, dass sich das Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystem im Lösungsmittelgemisch $\text{MeOH/H}_2\text{O}$ des Gewichtsverhältnisses 1/1 als reversibles Redoxsystem verhält und einer indifferenten Elektrode Konzentrationsrichtig ein Gleichgewichtspotential mitteilt.

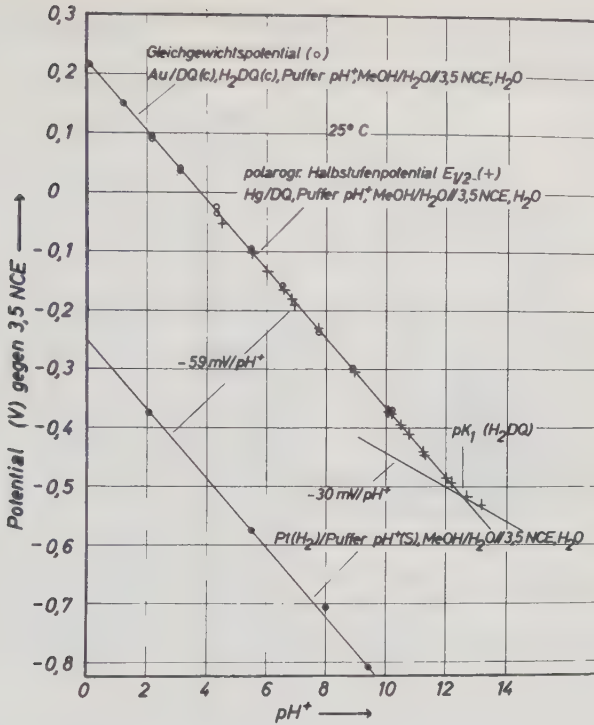


Abb.3 Gleichgewichtspotential der Durochinon/ Durohydrochinon-Redoxelektrode, Halbstufenpotential und Potential der Wasserstoffelektrode in Abhängigkeit vom pH^+ , 25°C

Abb.3 zeigt ausserdem das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffelektrode gemessen gegen die gleiche Bezugsselektrode, eine wässrige 3,5NCE.

Daraus ergibt sich das Redoxnormalpotential des $\text{DQ}/\text{H}_2\text{DQ}$ -Redoxsystems in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ des Gewichtsverhältnisses 1/1 zu

$$E_0 = 0,472 \pm 0,002 \text{ V } (25^\circ \text{C})$$

gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Dieser Wert unterscheidet sich nur unwesentlich von dem von Conant (22) im Lösungsmittelgemisch Äthanol/Wasser 1/1 gemessenen $E_{0,\text{EtOH}} = 0,480 \text{ V}$.

3.3.7 Messung der Diffusionskoeffizienten des Durochinons und des Durohydrochinons an der rotierenden Scheibenelektrode.

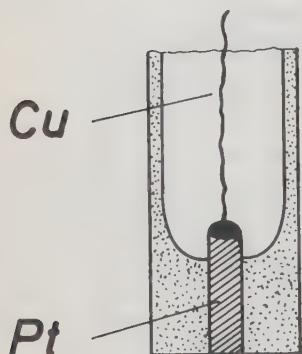


Abb.4 Scheibenelektrode

Als rotierende Scheibenelektrode diente ein Platindraht von 0,2 cm Durchmesser, der in die Mittelachse eines etwa 1 cm dicken Glasrohres eingeschmolzen war. Die Stirnfläche wurde senkrecht zur Mittelachse plan geschliffen und bis auf 1μ mit Diamantschleifpaste (Firma Winter) poliert (Abb.4). Die Elektrode wurde um ihre Mittelachse gedreht. Sie konnte in einer Rührführung, die gleichzeitig als Stromzuführung ausgelegt war, zentriert werden. Die Messung

der Umdrehungszahl erfolgte durch den oszillographischen Vergleich (Lissajous-Figuren) zwischen einer durch Lochscheibe und Photowiderstand erzeugten Impulsfolge und dem Sinussignal eines geeichten Frequenzgenerators (Hewlett-Packard 202 C). Die Lochscheibe war mit der Achse der Elektrode starr gekoppelt.

Die Stromspannungskurven wurden in der in 5.2.1 näher beschriebenen elektrochemischen Messzelle in potentiostatischer Schaltung aufgenommen. Das Sollpotential wurde mit einem Motorpotentiometer zeitproportional vorgegeben ($dU/dt = 160 \text{ mV/min}$). Strom und Spannung wurden mit einem Zweikanalschreiber (Moseley 7100 AM) aufgezeichnet.

Die Theorie der rotierenden Scheibenelektrode ist durch Levich (33) bekannt. Danach gilt bei laminarer Strömung für den diffusionsbestimmten Massenfluss der Substanz S_j ausgedrückt durch die Diffusionsstromdichte $i_{d,j}$

$$(33) \quad i_{d,j} = - \frac{n \cdot F \cdot D_j^{2/3} \cdot \bar{c}_j}{1,75 \cdot v_j \cdot \nu^{1/6}} \cdot \omega^{1/2}$$

Es bedeuten:

- n: Zahl der Elektronen in der Elektrodenbruttoreaktion
 D_j : Diffusionskoeffizient der Substanz S_j (cm^2s^{-1})
 c_j : Konzentration der Substanz S_j (Mol/cm^3)
 ω : Winkelgeschwindigkeit der Elektrode (s^{-1})
 v_j : stöchiometrische Umsatzzahl der Substanz S_j
 ν : kinematische Zähigkeit der Lösung (Stokes)
F: Faradaysche Zahl, 96495 (As·Val $^{-1}$)

Bei reiner Diffusionshemmung ist der gemessene Diffusionsgrenzstrom proportional zur Wurzel aus der Tourenzahl m (min^{-1}) der Elektrode. Wird der Substanzfluss zur Oberfläche der Elektrode ausser durch Diffusion auch noch durch die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, bleibt der gemessene Grenzstrom hinter der Wurzelabhängigkeit Gl.(33) zurück. Damit lässt sich die rotierende Scheibenelektrode einsetzen:

1. zur Entscheidung, ob in einem System neben Diffusionshemmung auch Reaktionshemmung auftritt
2. zur Messung des Diffusionskoeffizienten

Gregory und Riddiford (34) haben eine verfeinerte Formel Gl.(34)

$$(34) \quad i_{d,j} = - \frac{0,544}{0,893 + 0,316(D_j/\nu)^{0,36}} \cdot \frac{nF \cdot D_j^{2/3} \cdot \bar{c}_j \cdot \omega^{1/2}}{v_j}$$

für die Diffusionsstromdichte entwickelt.

Blurton und Riddiford (35) haben den Einfluss der Elektrodenform auf den experimentellen Wert der Diffusionsgrenzstromdichte $i_{d,j,\text{gem.}}$ untersucht und für die Form einer Scheibenelektrode von der hier verwendeten Art gefunden, dass zu setzen ist

$$(35) \quad i_{d,j,\text{gem.}} = 0,95 \cdot i_{d,j}$$

Gl.(34) mit dem empirischen Faktor Gl.(35) wird benutzt, um die Messung der Tourenzahlabhängigkeit des Grenzstromes der Durochinonreduktion bzw. der Durohydrochinonoxidation auf die Diffusionskoeffizienten auszuwerten.

Besonders gut ausgebildete anodische Grenzströme liessen sich an der Platinscheibenelektrode bei $\text{pH}^+ = 1,22$ in einem

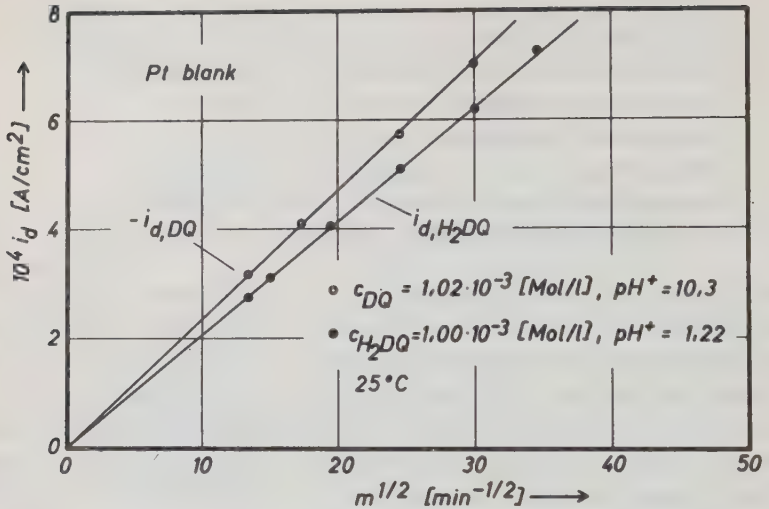


Abb.5 Tourenzahlabhängigkeit der Grenzstromdichten der Durochinonreduktion und der Durohydrochinonoxidation an der rotierenden Platinscheibenelektrode

HCl/KCl-Puffer in MeOH/H₂O 1/1 mit $I=0,5m$ messen, gut ausgebildete kathodische Grenzströme wurden in einem Borat/NaOH-Puffer $pH^+=10,3$, $I=0,5m$ erhalten.

Abb.5 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Die lineare Beziehung zwischen den $i_{d,j}$ und $m^{1/2}$ (m :Umdrehungszahl der Scheibenelektrode/min) beweist die Abwesenheit einer Reaktionshemmung an einer blanken Pt-Elektrode. Es liegen nur Diffusions- und Durchtrittshemmung vor.

Die Konzentrationen bei der Messung Abb.5 betrugen $c_{H_2DQ} = 10^{-3}m$, $c_{DQ} = 1,02 \cdot 10^{-3}m$, die mit einem Ostwald-Fenske² Viskosimeter gemessenen kinematischen Zähigkeiten sind bei 25°C im Puffer $pH^+=1,22$: $\nu = 0,016$ Stokes, im Puffer $pH^+=10,3$: $\nu = 0,0188$ Stokes.

Die Auswertung liefert die Diffusionskoeffizienten

$$\left. \begin{array}{l} D_{DQ} = 6,00 \cdot 10^{-6} [cm^2 s^{-1}] \\ D_{H_2DQ} = 4,88 \cdot 10^{-6} [cm^2 s^{-1}] \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{MeOH/H}_2\text{O 1/1, 25}^\circ\text{C} \\ \text{Ionenstärke 0,5 m} \end{array}$$

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den polarographisch gemessenen Diffusionskoeffizienten.

4. ESR-spektroskopische Messung der Semichinonkonzentration

4.1 Grundlagen

Ein Atom oder Molekül mit einem von Null verschiedenen Elektronenspin S kann in einem Magnetfeld der Stärke H die Energieniveaus $E_j = E_0 + g\mu_B S H$ besetzen. g ist der Landé-sche g -Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton, M_S die magnetische Spinquantenzahl, die den Wertevorrat $S, S-1, S-2, \dots, -(S-2), -(S-1), -S$ hat. E_0 enthält die feldunabhängige Teilchenenergie. Übergänge zwischen den benachbarten Niveaus werden durch Energieabsorption aus einem elektromagnetischen Wechselfeld passender Frequenz mittels eines Elektronenspinresonanzspektrometers (ESR-Spektrometer) nachgewiesen.

Experimentell wird zur Erfüllung der Resonanzbedingung $h\nu = g\mu_B H$ meist eine konstante Frequenz ν im Mikrowellengebiet gewählt und die Feldstärke H zeitproportional verändert. Hierbei erhält man die Abhängigkeit $f(H)$ der Energieabsorption von der Feldstärke H .

Da die nachzuweisenden Absorptionssignale häufig sehr klein sind, wird bei ESR-Spektrometern - so auch bei dem zu den vorliegenden Untersuchungen eingesetzten Spektrometer 12 X der Firma AEG - mit Vorteil ein Doppelmodulationsverfahren angewendet. Das statische Feld H wird am Probenort mit einem sinusförmigen 125-kHz-Magnetfeld moduliert, dessen Amplitude H_m (Modulationsamplitude) in geeichten Stufen wählbar ist. Ist H_m klein gegen die Linienbreite ΔH der Probe, so erscheint als Spektrometerausgangsgrösse die 1. Ableitung $f'(H) = df(H)/dH$ der Absorptionskurve $f(H)$, und der angezeigte Wert $f'(H)$ ist proportional zu H_m . Ist dagegen $H_m > 1/3 \cdot \Delta H$, so zeichnet das Spektrometer eine durch "Übermodulation" verzerrte Kurve $\tilde{f}'(H)$ auf. Beide Ausgangsgrössen $f'(H)$ und $\tilde{f}'(H)$ werden im folgenden unter dem Namen Registrierkurve $y(H)$ zusammengefasst. Da Intensitäten und Linienbreiten verschiedener Proben in weiten Grenzen variieren können, müssen die zu einer optimalen Aufzeichnung des Spektrums führenden Apparategrössen Modulationsamplitude H_m und Verstärkungsfaktor G des elektronischen Registrierungs-systems experimentell aufgefunden werden. Ebenso wie H_m ist auch G am Spektrometer in geeichten Stufen einstellbar.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es unnötig, die physikalischen Grundlagen der magnetischen Resonanz referierend darzustellen (siehe z.B. (36)). Dagegen muss das Problem der ESR-spektroskopischen Konzentrationsmessung wegen seiner Bedeutung für die hier durchgeführte Bestimmung der Semichinonbildungskonstante K nach Gl.(10) des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems umfassender behandelt werden.

Die Zahl n paramagnetischer Zentren einer Probe ist der Fläche $F = \int_0^\infty f(H) dH$ unter der gemessenen Absorptionskurve f(H) proportional, Gl.(36):

$$(36) \quad n = \text{konst.} \cdot \frac{T}{\eta \cdot H_{1\max}^2 \cdot S(S+1)} \cdot \frac{F}{H_m \cdot G}$$

T ist die absolute Temperatur, H_m die Modulationsamplitude, die hier zunächst als klein gegen die Breite der Absorptionslinie vorausgesetzt sei, G der Verstärkungsfaktor des elektronischen Registriersystems. Der Formfaktor η berücksichtigt die Verteilung der Mikrowellenfeldstärke H_1 über das Probenvolumen. Ihr Maximalwert ist $H_{1\max}$ (37). Die Proportionalitätskonstante der Gl.(36) hängt von der Güte und von der Anpassung des Resonators ab, die von Versuch zu Versuch verschieden sein können. Singer (38) umgeht diese Schwierigkeit, indem er einen Rubineinkristall als sekundären Standard in den Messresonator einsetzt und sein Spektrum unter den aktuellen Versuchsbedingungen mitmisst. Dann kann Gl.(36) mit der gleichen Proportionalitätskonstante auf den Rubin (Index R) angewendet werden. Die Anordnung soll durch eine Skizze des von der AEG gefertigten H_{102} -Rechteckresonators veranschaulicht werden (Abb.6). Die rechteckige Flachküvette mit der Probenlösung liegt in der zur Seite a,b parallelen Mittelebene des Resonators. Ihre Rohranschlüsse, die zur elektrochemischen Messzelle führen (siehe Abb.11), sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. Die Küvette befindet sich in der Ebene grösster magnetischer Mikrowellenfeldstärke H_1 , deren Verlauf etwa den strich-punktierten Linien folgt. Längs der Probenachse ist jedoch H_1 nicht konstant, sondern fällt von einem Maximalwert $H_{1\max}$ bei a/2 nach beiden Seiten ab. Der Formfaktor η sorgt für eine Mittelung von H_1 längs der Probenachse. Er

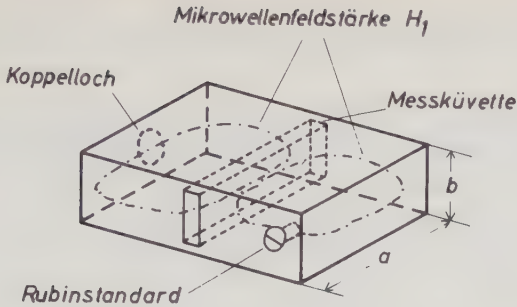


Abb.6 Messresonator

hat für die angezeigte Küvettenform den Wert $\eta=1/2$.

Da der Rubinstandard eine andere Lage einnimmt als die Messprobe, findet man an seinem Ort andere Werte der Mikrowellenfeldstärke und der Modulationsamplitude, die aber wegen der festen Geometrie der Anordnung einen konstanten Bruchteil der am Probenort herrschenden ausmachen. Der Rubin kann daher nur als Sekundärstandard benutzt werden. Seine Intensität wird an die einer Probelösung bekannter Konzentration, z.B. von MnSO_4 oder CuCl_2 , angeschlossen.

Da die Resonanzstelle H_R des Rubins von der Lage seiner kristallographischen Achsen zum Feld H abhängt, kann man durch Drehen des Kristalls erreichen, dass H_R ausserhalb des Probenspektrums liegt (siehe Abb.10).

Bleibt die Modulationsamplitude am Ort des Rubins $H'_{mR} = m \cdot H_{mR}$ (H_{mR} ist die bei der Aufnahme des Rubinspektrums am Probenort herrschende Modulationsamplitude, die am Spektrometer eingestellt wird) klein gegen seine Linienbreite, so kann $F_R = a(H_R) \cdot \Delta y_R$ geschrieben werden, wobei Δy_R die Amplitude des bei G_R und H_{mR} registrierten Rubinsignals ist. (Stets lässt sich unter der genannten Bedingung die Fläche F unter der Absorptionskurve darstellen durch $F = a' \cdot \Delta H^2 \cdot \Delta y$, wo a' ein dimensionsloser Faktor ist, der von der Linienform abhängt. ΔH ist die Wendepunktsbreite der Absorptionskurve. Im speziellen Fall des Rubineinkristalls sind a' und ΔH abhängig von der Resonanzfeldstärke H_R . Diese Abhängigkeit $a(H_R) = a' \cdot \Delta H^2$ interessiert hier jedoch nicht, da die Lage des Rubins

bei Eichung und Messung gleich war.)

Die Proportionalitätskonstante in Gl.(36) lässt sich also eliminieren:

$$(37) \quad n = \frac{\eta_R \cdot H_{1\max}^2 \cdot S_R(S_R+1) \cdot m \cdot n_R \cdot T}{H_{1\max}^2 \cdot a(H_R)} \cdot \frac{1}{T_R} \cdot \frac{1}{\eta \cdot S(S+1)} \cdot \frac{F/H_m \cdot G}{\Delta y_R/H_{mR} \cdot G_R}$$

$$n = k(H_R) \cdot 10^{12} \cdot \frac{T}{T_R} \cdot \frac{1}{\eta \cdot S(S+1)} \cdot \frac{F/H_m \cdot G}{\Delta y_R/H_{mR} \cdot G_R}$$

Der Faktor $k(H_R)$ wird durch Eichung mit einer bekannten Substanz gefunden (39), z.B. mit Hilfe der später beschriebenen Messung einer 0,1m CuCl_2 -Lösung. Um sicherzustellen, dass $k(H_R)$ alle bei der Ableitung gemachten Voraussetzungen erfüllt, müssen Eichung und Messung im gleichen Probengefäß vorgenommen werden. Eichsubstanz und Messsubstanz sollen gleiche dielektrische Eigenschaften haben, damit der "sucking-in effect", eine Verformung des Mikrowellenfeldes durch die Probe (40), die gleiche Grösse hat.

Arbeitet das Spektrometer nach dem Doppelmodulationsverfahren, wird bei Modulationsamplituden $H_m < 1/3 \cdot \Delta H$ die 1. Ableitung der Absorptionskurve aufgezeichnet. Die experimentelle Aufgabe bei der Messung der Zahl paramagnetischer Zentren besteht in der Gewinnung der Fläche $F = \int_0^\infty f(H) dH$ aus der Registrierkurve $y(H)$.

Zwar lässt sich die Fläche F unter einer einzelnen Absorptionslinie stets in der Form $F = a \cdot \Delta H^2 \cdot \Delta y$ ausdrücken durch die Amplitude Δy und den Abstand ΔH der Extrema der Registrierkurve. a ist ein dimensionsloser Faktor, der empfindlich von der Linienform abhängt (für eine Lorentzkurve ist $a_L = 1,814$, und für eine Gausskurve ist $a_G = 0,5166$). Dabei muss jedoch $H_m < 1/3 \cdot \Delta H$ bleiben, was häufig unvereinbar mit der Forderung nach höchster Ausnutzung der Spektrometerempfindlichkeit ist. Burgess (41) hat gezeigt, dass für F das 1. Moment der Registrierkurve $y(H)$ um irgendeine senkrechte Achse $H = H_M$ gesetzt werden kann:

$$(38) \quad M_1 = \int_0^\infty y \cdot (H - H_M) dH = \int_0^\infty y H dH - H_M \int_0^\infty y dH = [YH]_0^\infty - \int_0^\infty Y dH - H_M \int_0^\infty y dH = -F$$

In Gl.(38) sind mit $\int_0^H y dH = Y(H)$

$$H_M \int_0^\infty y dH = H_M (Y(\infty) - Y(0)) = 0, \quad YH \Big|_0^\infty = 0$$

weil die Resonanzkurve $Y(H)$ bei $H=0$ und $H=\infty$ sicher Null wird und ausserdem schneller gegen Null geht als H unendlich wird. Der experimentelle Wert M_1/H_m erweist sich als unabhängig von der Modulationsamplitude H_m : die Messung des 1. Moments auch der durch Übermodulation verzerrten 1. Ableitung $\widetilde{f}'(H)$ ergibt den richtigen Messwert (42), wie durch Gl.(39) ausgedrückt wird

$$(39) \quad M_1 = \frac{H_m}{\widetilde{H}_m} \cdot \widetilde{M}_1$$

M_1 ist das bei $H_m < 1/3 \cdot \Delta H$, $\widetilde{M}_1$ das bei $\widetilde{H}_m \geq 1/3 \cdot \Delta H$ gemessene 1. Moment der Registrierkurve.

Die Bestimmung des 1. Moments einer Registrierkurve mit 1 Nullstelle (1 Maximum der Absorptionskurve) nach einem mechanischen Analogverfahren wird von Burgess (41) beschrieben: die von der Registrierkurve und der Nulllinie begrenzten Flächenstücke $F_{(1+)}$ und $F_{(1-)}$ werden ausgeschnitten. Ihr Drehmoment um die Achse des Nulldurchganges $H_M = H_0$ wird auf einer Momentenwaage gemessen. Als Momentenwaage dient ein rechteckiges Brett, das um eine Mittelsenkrechte drehbar ist. Es ist auf der rechten Hälfte der Abb.7 angedeutet. Die eine Seite nimmt in definierter Lage das Flächenstück auf, dessen Drehmoment durch Verschieben eines Reitergewichtes über einer geeichten Skala auf der anderen Seite gemessen wird.

Zur Anwendung der Momentenwaage sei einiges Ergänzende bemerkt. Besteht die Registrierkurve aus mehreren wohlgetrennten Hyperfeinstrukturlinien (Kriterium: $F_{(j+)} + F_{(j-)} = 0$ für jede Hyperfeinstrukturlinie; $F_{(j+)}, F_{(j-)}$: Flächen der j-ten Hyperfeinstrukturlinie), so werden die 1. Momente der Einzellinien in der in Abb.7a angezeigten Weise gemessen und zum Gesamtmoment addiert. Dies ist nur interessant, wenn die Hyperfeinstruktur sich durch Übermodulation nicht zum Verschwinden bringen lässt.

Überlappen sich die Hyperfeinstrukturlinien merklich, muss genau auf das Vorzeichen der gemessenen Drehmomente geachtet werden. Folgende Regel bewährt sich:

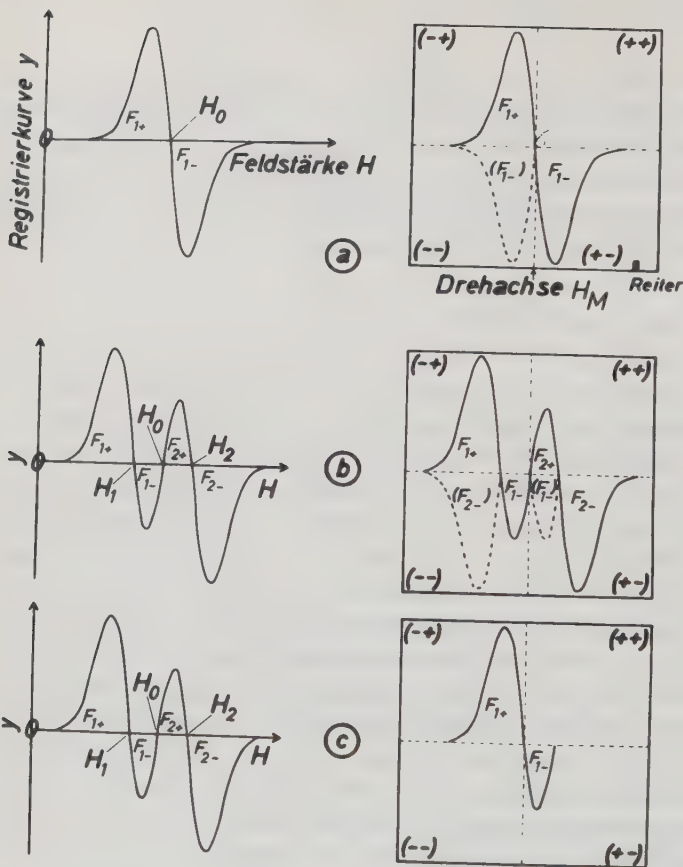


Abb.7 Mechanische Bestimmung des 1. Momentes einer ESR-Registrierkurve auf einer Momentenwaage (rechte Bildhälfte) nach Burgess (41)

Man legt die ausgeschnittene Registrierkurve $y(H)$ z.B. nach Abb.7b auf die Waage und formuliert das Drehmoment eines Flächenstückes stets

$$\int_{H_a}^{H_b} y(H - H_M) dH$$

mit H_M : Feldwert auf der Drehachse, H_a : der Drehachse zugewandter Feldwert, H_b : der Drehachse abgewandter Feldwert des Flächenstückes. Der zu jedem einzelnen Flächenstück in seiner angezeigten Lage gehörende Wert D_j (positive Zahl) des Drehmoments wird angesetzt mit positivem Vorzeichen, wenn das Flächenstück in den Quaranten (++) oder (-+) liegt und mit negativem Vorzeichen, wenn das Flächenstück in den Quadranten (--) oder (+-) liegt.

Die Flächenstücke werden in ihrer angezeigten Lage einzeln gemessen. Die Werte D_j werden dann so addiert, dass die zugehörigen Integrale sich zu $M_1 = \int_0^\infty y(H - H_M) dH$ zusammensetzen.

Beispiel Abb.7a: $H_M = H_0$

$$D_{(1+)} = \int_{H_0}^0 y(H - H_0) dH, \quad -D_{(1-)} = \int_{H_0}^\infty y(H - H_0) dH$$

$$M_1 = -D_{(1+)} - D_{(1-)} = \int_0^\infty y(H - H_0) dH = -F$$

Beispiel Abb.7b: $H_M = H_0$

$$D_{(1+)} = \int_{H_1}^0 y(H - H_0) dH, \quad -D_{(1-)} = \int_{H_0}^{H_1} y(H - H_0) dH$$

$$D_{(2+)} = \int_{H_0}^{H_2} y(H - H_0) dH, \quad -D_{(2-)} = \int_{H_2}^\infty y(H - H_0) dH$$

$$M_1 = -D_{(1+)} + D_{(1-)} + D_{(2+)} - D_{(2-)} = \int_0^\infty y(H - H_0) dH = -F$$

Es wäre falsch, die Flächen $F_{(2+)}$ und $F_{(2-)}$ im gleichen Drehsinn um die Achse H_0 zu klappen und die vier Flächen gemeinsam auszuwiegen.

Beispiel Abb.7c: 1) $H_M = H_1$, 2) $H_M = H_2$

Misst man die Drehmomente der Hyperfeinstrukturlinien einzeln um die Achsen H_j ihres Nulldurchganges, erhält man dagegen:

$$D'_{(1+)} = \int_{H_1}^0 y(H - H_1) dH, \quad -D'_{(1-)} = \int_{H_1}^{H_0} y(H - H_1) dH$$

$$D'_{(2+)} = \int_{H_2}^0 y(H - H_2) dH, \quad -D'_{(2-)} = \int_{H_2}^{H_1} y(H - H_2) dH$$

$$D' = -D'_{(1+)} - D'_{(1-)} - D'_{(2+)} - D'_{(2-)}$$

$$D' = \int_0^{\infty} yHdH - H_1 \int_0^{H_0} ydH - H_2 \int_{H_0}^{\infty} ydH$$

$$D' = M_1 + (H_2 - H_1) \cdot Y(H_0) = -F + (H_2 - H_1) \cdot Y(H_0)$$

Der auf der Momentenwaage gefundene Wert D' unterscheidet sich also um $(H_2 - H_1)Y(H_0)$ von M_1 . Daher ist bei der Messung der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien zusätzlich eine Flächenbestimmung nötig. Dies muss beachtet werden, wenn das Spektrum einer wässrigen $MnSO_4$ -Lösung (6 Hyperfeinstrukturlinien) zu Eichzwecken benutzt wird. Ist $Y(H_0) = 0$, liegt keine Überlappung vor. Flächenstücke, deren Drehmomente mit gleichem Vorzeichen zu M_1 beitragen, können nach Klappen um die Drehachse auf eine Seite der Momentenwaage gemeinsam gemessen werden. Dies ist durch die gestrichelten Lagen in Abb.7 angedeutet.

Das Verfahren (c) lässt sich leicht auf n Hyperfeinstrukturlinien ausdehnen. Man erhält

$$(40) \quad D' = M_1 - \sum_{j=1}^n H_j \int_{h_{j-1}}^{h_j} ydH$$

H_j ist die zur j -ten Hyperfeinstrukturlinie gehörende Nullstelle mit $(dy/dH)_{H_j} < 0$, h_j ist die auf H_j folgende Nullstelle der Registrierkurve $y(H)$ mit $(dy/dH)_{h_j} \geq 0$.

Da für die Betrachtung die spezielle Form der Funktion $y(H)$ belanglos ist, braucht die aus Bequemlichkeit gewählte Zentrosymmetrie der Spektren Abb.7 nicht zuzutreffen. Die Integrationsgrenzen 0 und ∞ sind nicht wörtlich zu verstehen, da die Spektrenintensität praktisch bereits vorher Null wird.

Zur Bestimmung des 1. Moments der Registrierkurve lässt sich ausserdem leicht ein Nomogramm finden. Man überzieht den positiven Quadranten eines rechtwinkligen Achsenkreuzes auf durchsichtigem Millimeterpapier mit gleichseitigen Hyperbeln $xy=C$, deren C -Werte man vermerkt. Das Nomogramm wird mit seinem Nullpunkt an den Punkt des Flächenstückes der Registrierkurve gelegt, der auf der Momentenwaage auf der Drehachse läge.

Die y -Achse des Nomogramms bildet die "Drehachse". Die x -Achse ($\sim H$) wird in gleiche Inkremente Δx geteilt. Es gilt:

$$(41) \quad D_j = \sum_{i=1}^n y_i x_i \Delta x = \Delta x \sum_{i=1}^n C_i$$

y_i steht für den Wert der Registrierkurve an der Stelle x_i . Die C_i werden an der durch den Punkt (x_i, y_i) der Registrierkurve laufenden Hyperbel abgelesen und gleichzeitig addiert. Das Nomogramm ersetzt nur die Wägung auf der Momentenwaage. Die oben genannten Vorzeichenregeln müssen beachtet werden. Aufwendiger aber schneller und genauer ist die zweifache elektronische Integration der Registrierkurve, die während der Spektrenaufnahme durchgeführt wird (43). Die zweifache Integration des Spektrometersignals soll nach Rempel (44) nur für Modulationsamplituden $H_m \ll \Delta H$ die Fläche $F = \int_0^{\infty} f(H) dH$ ergeben. Dagegen zeigt Randolph (43) experimentell, dass die durch zweifache Integration des Spektrometersignals gewonnene Grösse proportional zu H_m auch bei Übermodulation des Signals ist. Dies wird durch eigene Messungen an Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) bestätigt.

4.2 Ausführung der Messung

4.2.1 Spektrometer

Alle Messungen wurden mit dem X-Band-Spektrometer 12 X der Firma AEG ausgeführt. Das Gerät besitzt eine 125-kHz-Feldmodulation. Das Ausgangssignal wird von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Da die Untersuchungen an MeOH/H₂O-Lösungen durchgeführt wurden, musste als Probengefäß eine rechteckige flache Quarzküvette der Innenweite 0,5 mm (Firma Lempertz, Berlin) verwendet werden, die in den H₁₀₂-Rechteckresonator mit Rubinstandard (Abb.6) eingesetzt wurde. Die Auswertung der Registrierkurve auf die Zahl der Spins erfolgte nach der Momentenmethode und durch zweifache Integration der Registrierkurve. Dazu wurde die Spektrometerausgangsgrösse an einem Folgepotentiometer des Kompensationsschreibers abgenommen und einem als Integrierer geschalteten Rechenverstärker zugeführt, dessen Ausgangssignal von einem zweiten Kompensationsschreiber aufgezeichnet wurde. Die zweite Integration wurde mit einem Planimeter ausgeführt.

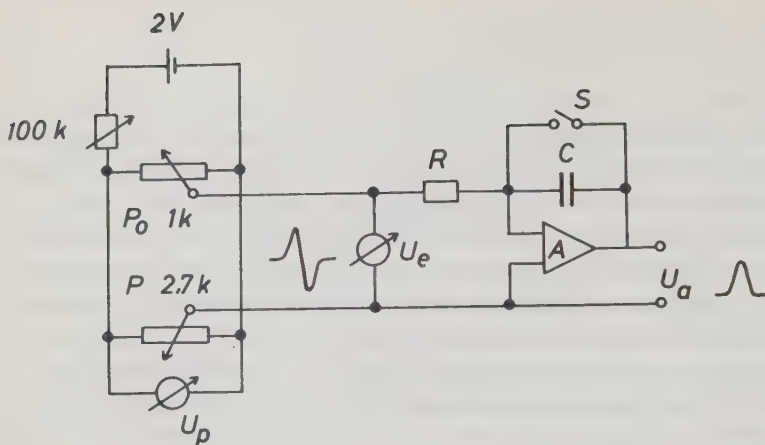


Abb.8 Schaltung zur Integration der ESR-Registrierkurve

Abb.8 gibt die Schaltung zur Integration des Spektrometersignals wieder. Das Folgepotentiometer P (Linearität 0,2%) und das Nullstellungspotentiometer P_0 werden von einem konstanten Strom aus einer 2 V - Zelle durchflossen. Das Instrument U_p kontrolliert die Konstanz der Spannung am Folgepotentiometer. Das Spektrometersignal U (V) erscheint als Spannung $U_e = \xi \cdot U$ am Eingang des Integrierers A (Dy 2460A der Firma Hewlett-Packard), der das Signal zu

$$(42) \quad U_a = - \frac{1}{RC} \int_{t_1}^t U_e dt$$

umformt.

RC (s) ist der Integrierfaktor, der experimentell bestimmt wird. U_a wird von einem Kompensationsschreiber der Spannungsempfindlichkeit E_a (V/cm) mit einer Vorschubgeschwindigkeit w_a (cm/s) geschrieben. Gemessen wird die Fläche φ_a (cm²) zwischen der Nulllinie und der Kurve $Y_a = U_a/E_a$ (cm) in den Grenzen x_1 und x_2 , die so weit ausserhalb der Resonanzstelle liegen, dass keine Absorption zu beobachten ist, d.h. bei den Feldstärken H_1 und H_2 . Zu Beginn jeder Integration einer Registrierkurve wird bei einer Feldstärke H_1 weit ausserhalb der Resonanzstelle das Nullstellungspotentiometer so justiert,

dass die Eingangsspannung U_e gleich Null ist. Dann bleibt am Ausgang des Integrierers eine Spannung $U_a = \text{konst.}$ stehen, die durch kurzes Schliessen des Schalters S wahlweise auf Null zurückgestellt werden kann.

Die in Gl.(37) verlangte Fläche F (Oe^2cm) unter der Absorptionskurve wird nach Gl.(43) berechnet.

$$(43) \quad F = \int_{H_1}^{H_2} dH \int_{H_1}^H y dH = \frac{RC \cdot E_a \cdot \dot{H}^2}{E \cdot w_a} \int_{x_1}^{x_2} Y_a dx_a = \frac{RC \cdot E_a \cdot \dot{H}^2}{E \cdot w_a} \varphi_a$$

Damit ist die Fläche F (Oe^2cm) unter der Absorptionskurve gefunden.

Die Zeichen bedeuten:

y (cm) : Auslenkung des Spektrometerschreibers der Spannungsempfindlichkeit $E = 4 \text{ mV/cm}$

Y_a (cm) : Auslenkung des Schreibers der Spannungsempfindlichkeit E_a (V/cm) für die Integralkurve

x_a (cm) : Ortskoordinate der Integralkurve (proportional der Feldstärke H (Oe))

x_1, x_2 (cm): Orte der Feldstärke H_1, H_2 (Oe) der Integralkurve

$\dot{H}$ (Oe/s) : Feldsweepgeschwindigkeit des Spektrometers

φ_a (cm^2) : Fläche unter der Integralkurve $Y_a(x_a)$

4.2.2 Prüfung der Messanordnung

Der Integrierfaktor RC wurde nach Gl.(42) auf 0,1% genau bestimmt, indem eine konstante Eingangsspannung U_e (Kompensator) an den Eingang des Integrierers gelegt und die Ausgangsspannung U_a nach der Zeit Δt am Kompensationsschreiber der Klasse 0,1 abgelesen wurde. Die verwendeten RC -Kombinationen lagen zwischen 0,2 und 10 s. $\int$, E , E_a und w_a sind besser 0,5% bekannt, φ_a wird planimetrisch auf 1% gefunden, worin allerdings der systematische Fehler durch nullinienschwankungen nicht enthalten ist, der durch Fehlableich ($U_e \neq 0$ zu Beginn der Integration) oder unzulängliche Spektrometereigenschaften (vor allem zeitliche Inkonzanz von $\dot{H}$ und Asymmetrie der Ausgangsgrösse in der Art $\int_0^\infty y(H) dH \neq 0$) entstehen kann. Die Sweepgeschwindigkeit $\dot{H}$ wurde aus mehreren Feldmessungen

(Kernresonanzfeldmesser der AEG und Zähler 6147 der Firma Beckman) während der Spektrenaufnahme aus dem Abstand der Feldmarken auf dem Spektrogramm und der Vorschubgeschwindigkeit des Schreibers ermittelt.

Die Drift des Integrierers erwies sich nach sorgfältigem Abgleich des Verstärkers als ausserordentlich klein: bei kurzgeschlossenem Eingang wurden im temperierten Raum bei $RC=10s$ und $\Delta t=1/2 h$ am Ausgang 10 mV gemessen. Dabei betrug der zur Integration ausgenutzte Vollausschlag von U_a 5 bis 10 V. Der Fehler des Proportionalitätsfaktors zwischen F und φ_a in Gl.(43) ist also gegenüber der Streuung der φ_a -Werte zu vernachlässigen. Bei sorgfältigem Abgleich $U_e = 0$ zu Beginn der Integration und Spektren mit einem Signal/Rausch-Verhältnis > 20 konnte eine Reproduzierbarkeit der Einzelmessung von 3 - 4% erreicht werden.

Zur Überprüfung des Integrierers wurde das Spektrum eines DPPH-Einkristalls ($\Delta H = 0,7 Oe$) in zwei verschiedenen H_{102} - Rechteckresonatoren mit verschiedenen Modulationsamplituden $H_m < 0,125 Oe$ und verschiedenen Integrierfaktoren gemessen. Das Messergebnis ist unabhängig von der Spektrometerempfindlichkeit und von der Modulationsamplitude, wenn es in der Form $F/\Delta y$ (Oe^2) angegeben wird mit Δy : Amplitude der Registrierkurve, F : Fläche unter der Absorptionskurve. Die Fläche F wurde bestimmt

1. durch zweifache Integration nach Gl.(43)
2. auf der Momentenwaage
3. nach der Formel $F = 1,814(\Delta H)^2 \Delta y$, da die Absorptionslinie des DPPH-Einkristalls angenähert der Lorentzform folgt.

ΔH wurde auf dem Registrierpapier gemessen.

Die Mittelwerte aus fünf Einzelmessungen sind

1. zweifache Integration: $F/\Delta y = 0,95 \pm 0,02 (Oe^2)$
2. Momentenwaage: $F/\Delta y = 0,93 \pm 0,03 (Oe^2)$
3. Lorentzformel: $F/\Delta y = 1,05 \pm 0,04 (Oe^2)$

Die Messung durch zweifache Integration liefert bei geringerem Zeitbedarf als zur Momentenbestimmung erforderlich das genauere Ergebnis. Der Wert aus der Momentenbestimmung fällt kleiner aus, weil offenbar die Flanken der Linie nicht genügend berücksichtigt wurden. Der Wert nach der Lorentzformel stimmt

mit den vorigen nicht überein.

In einer zweiten Messreihe wurde bei unveränderter Abstimmung des Spektrometers (konstante Empfindlichkeit) das Spektrum des DPPH-Einkristalls mit Modulationsamplituden bis 10 Oe ($H_m \approx 14 \Delta H$) aufgenommen. Nach Gl.(36) muss bei konstanter Zahl n der Spins und konstanter Empfindlichkeit die Grösse F/G proportional zu H_m sein. F wurde wiederum durch zweifache Integration und durch Momentenbestimmung gemessen.

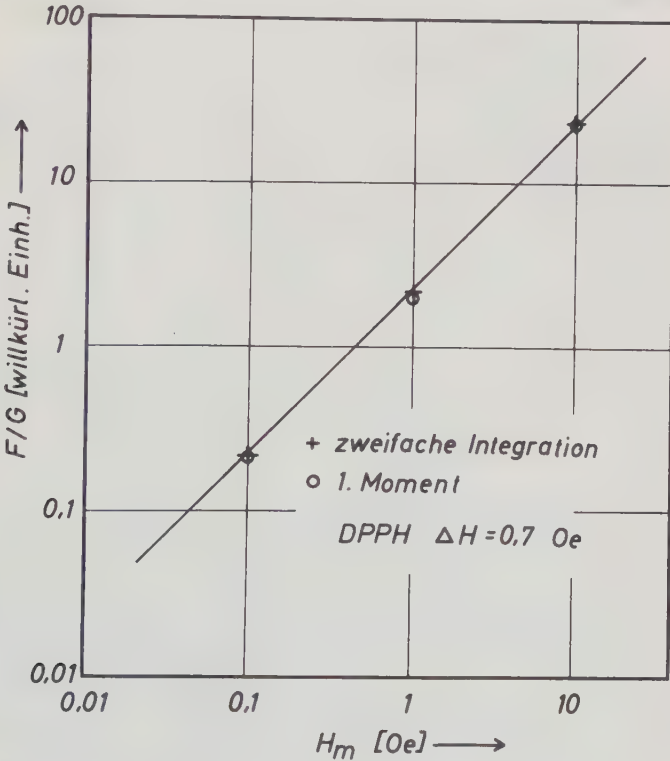


Abb.9 Abhängigkeit der Grösse F/G von der Modulationsamplitude H_m gemessen an einem DPPH-Einkristall

Innerhalb der Fehlergrenzen liefern beide Methoden das gleiche Ergebnis (Abb.9) und bestätigen damit die Angabe von Randolph (43), dass die Grösse $\int_0^\infty dH \int_0^\infty H y dH$ auch bei Übermodulation proportional zu H_m ist. Es gilt also innerhalb der

erreichten Genauigkeit nach den Gl.(38) und Gl.(43)

$$(44) \quad M_1 = \int_0^{\infty} yHdH = - \int_0^{\infty} dH \int_0^H ydH = - F$$

unabhängig von H_m . Die eingangs für Gl.(36) gemachte Voraussetzung, dass $H_m \ll \Delta H$ sein soll, kann also fallengelassen werden: F darf ohne Einschränkung bezüglich H_m als zweifaches Integral der Registrierkurve $y(H)$ nach der Variablen H aufgefasst werden.

4.2.3 Eichung des Spektrometers

Aus mehreren Gründen konnte die von der Firma AEG für den verwendeten H_{102} -Resonator mit Rubinsekundärstandard erstellte Eichkurve $k(H_R)$ nach Gl.(37) nicht benutzt werden:

1. die Genauigkeit in k beträgt nur 8%
2. zur Messung der Radikalkonzentration in Lösungen muss das Volumen des Probengefäßes bekannt sein, was bei der hier verwendeten Flachküvette nur unzureichend gewährleistet ist
3. der Primärstandard der AEG, eine $10^{-3}M$ $MnSO_4$ -Lösung in Wasser, hat nicht die dielektrischen Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Gemisches aus gleichen Gewichtsanteilen Methanol und Wasser (DK = 56).

Die Eichung erfolgte in Analogie zum Vorgehen Platos (39). Als Primärstandard wurde mit Vorteil eine 0,1 m Lösung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ($S = 1/2$) in $MeOH/H_2O$ 1/1 (G) + 0,01 m HCl gewählt, die, in derselben Küvette gemessen wie die Lösungen unbekannter Durosemichinonkonzentration, die Kenntnis des Küvettenvolumens v unnötig macht. Die Lösung besitzt nahezu die gleiche Ionenstärke wie die für die elektrochemischen Untersuchungen benutzten Pufferlösungen. Das Spektrum der 0,1 m $CuCl_2$ -Lösung (Abb.10) zeigt nur eine Linie der Wendepunktsbreite $\Delta H = 142$ Oe, der g-Faktor ist $g = 2,1$. Gegenüber dem Spektrum einer $MnSO_4$ -Lösung, dessen sechs Hyperfeinstrukturlinien sich überlappen, ist die Auswertung des $CuCl_2$ -Spektrums bequemer und genauer. Ausserdem ist die Form des $CuCl_2$ -Spektrums einer Gaussverteilung ähnlich, wodurch die Flankenintensität geringer ist als die der Lorentzform des $MnSO_4$ -Spektrums. Dadurch wird die Integration genauer.

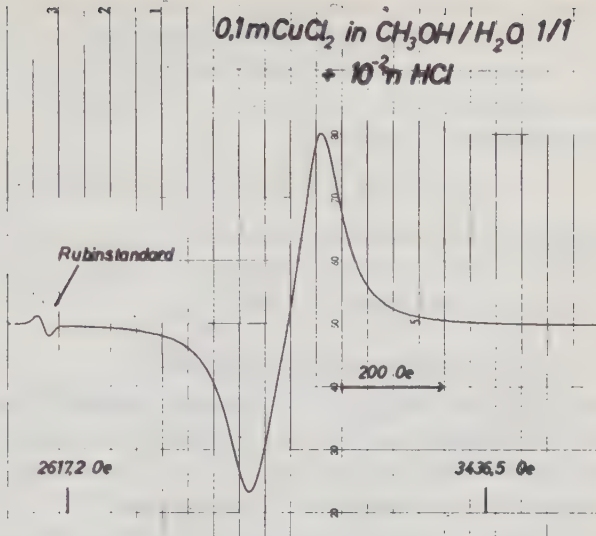


Abb.10 ESR-Spektrum (9,36 GHz) einer 0,1 m Lösung von CuCl₂ in Methanol/Wasser 1/1 bei 25°C

Für eine 0,1 m CuCl₂-Lösung in MeOH/H₂O 1/1 (G) + 0,01m HCl bei 25° C erhält man

$$F/\Delta y = (1,07 \pm 0,01) \cdot 10^4 \text{ (Oe}^2\text{)}$$

Δy ist die Amplitude der 1. Ableitung der Absorptionskurve. Die Fläche F unter der Absorptionskurve wurde durch zweifache Integration der Registrierkurve erhalten. (Mittelwert aus 7 Einzelmessungen, wobei nach dreimaliger Neufüllung der Küvette und Optimierung ihrer Lage das Spektrometer jeweils neu abgeglichen wurde.)

Aus Gl.(37) folgt mit der Konzentration c Mol/l und dem Volumen v (cm³) der verwendeten Küvette für $T = T_R$

$$(37a) \quad c = \frac{k(H_R)}{v} \cdot \frac{10^{15}}{6,023 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{\eta \cdot S(S+1)} \cdot \frac{F/H_m \cdot G}{\Delta y_R/H_{mR} \cdot G_R}$$

Nach dieser Formel kann die Berechnung einer unbekannten Radikalkonzentration c (Mol/l) erfolgen, wenn in der zur Eichung benutzten Küvette des Volumens v ($\eta = 0,5$) eine Fläche F (Oe²cm) bei der Modulationsamplitude H_m (Oe) und der

Verstärkung G gemessen wird und Δy_R (cm) die Amplitude des mit H_{mR} und G_R registrierten Rubinsignals ist.

Liegt die Resonanzfeldstärke des Rubinsignals bei einer Leerfrequenz des Resonators von 9,364 GHz bei 2572,7 Oe, so ist für den Eichfaktor zu setzen

$$k/v = 113 \text{ (Oe}^{-2}\text{cm}^{-3}\text{)} \pm 2\% \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Dem Datenblatt des Resonators entnimmt man für $H_R = 2575$ Oe $k \approx 12,5 \text{ (Oe}^{-2}\text{)}$, Da $v \approx 0,1 \text{ cm}^3$ beträgt, ist die Konsistenz der beiden Eichungen oberflächlich gezeigt.

4.2.4 Elektrochemische Messanordnung

Zur Berechnung der Semichinonbildungskonstante K nach Gl.(10) im System Durochinon/Durohydrochinon ist die Kenntnis dreier Gleichgewichtskonzentrationen c_S , c_O und c_R erforderlich. Nach Ausweis des ESR-Spektrums liegt bei $\text{pH}^+ = 9$ und 10 (bei diesen pH^+ -Werten wird die Semichinonbildungskonstante K gemessen) praktisch ausschliesslich das Durosemichinonanion DQ^- vor, während polarographisch gezeigt wurde (3.3.6), dass das Durohydrochinon praktisch völlig undissoziiert ist. Daraus folgen $c_S = c_{\text{DQ}^-}$ und $c_R = c_{\text{H}_2\text{DQ}}$. Für das Durochinon bestehen keine Dissoziations- oder Assoziationsmöglichkeiten: $c_O = c_{\text{DQ}}$. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Durohydrochinons (3.2.1) wurde im Interesse eines kontinuierlichen experimentellen Arbeitens die Gleichgewichtslösung in einer geschlossenen Apparatur elektrochemisch hergestellt. Dazu wurde eine Durochinonlösung in einem Puffer bestimmten pH^+ -Wertes solange kathodisch reduziert, bis sich die gewünschte Durohydrochinonkonzentration eingestellt hatte. Abb.11 zeigt das Schema der Messanordnung.

Die Durochinonlösung befindet sich im Arbeitselektroden-(AE)-raum der elektrochemischen Zelle Z (sie ist mit einigen Modifikationen dieselbe, die für die elektrodenkinetischen Messungen Verwendung findet. Sie wird dort (5.2.1) beschrieben). Der durch eine Fritte abgetrennt Gegenelektroden-(GE)-Raum wird mit der gleichen Lösung gefüllt. Als Arbeitselektrode dient ein blankes Pt-Blech von 10 cm^2 Oberfläche und als Gegenelektrode ein Pt-Blech von $7,5 \text{ cm}^2$ Oberfläche, das elektrolytisch versilbert ist. Beide Elektrodenräume und die zur

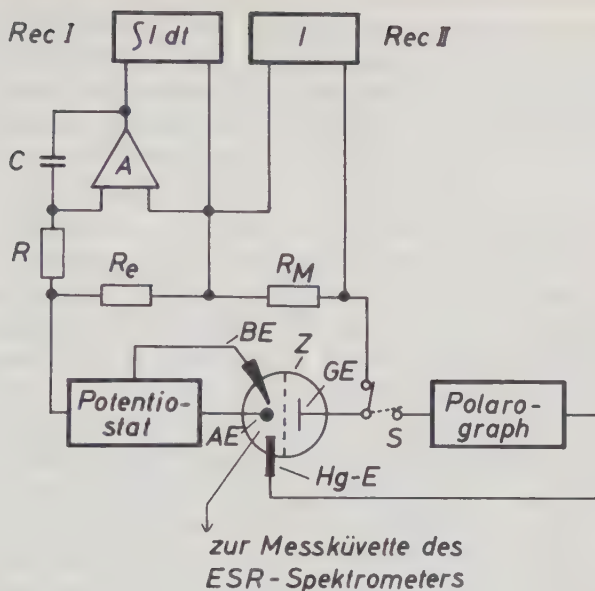


Abb.11 Schema der Anordnung zur elektrochemischen Reduktion des Durochinons

Messküvette des ESR-Spektrometers führende Glasleitung werden mit Stickstoff entlüftet (N_2 "spezial" der Fa. Messer/Griesheim mit $< 5 \text{ ppm } O_2$). Der Potentiostat (Wenking TR) schickt einen so grossen Strom I durch die Elektrolysezelle, dass zwischen Arbeitselektrode AE und Bezugselektrode BE (3,5NCE) eine vorgewählte Potentialdifferenz aufrechterhalten wird. Der Elektrolysestrom I wird als Spannungsabfall $U_M = I \cdot R_M$ am Schreiber Rec II aufgezeichnet. Der Spannungsabfall $U_e = I \cdot R_e$ über dem Widerstand R_e bildet über den Integrierer A (Dy 2460A mit Integrierfaktor RC) am Schreiber Rec I das zeitliche Integral (4.2.1) des Elektrolysestroms ab, also die zum elektrochemischen Umsatz verbrauchte Ladung $Q = \int I dt$. Während der Elektrolyse wird durch Magnetrührung im Arbeits-elektrodenraum für eine ausreichende Durchmischung gesorgt. Das Elektrodenpotential wird so gewählt, dass im kathodischen Diffusionsgrenzstrombereich elektrolysiert wird: $\epsilon = -500 \text{ mV}$

gegen die Bezugsselektrode bei Puffern $\text{pH}^+ = 9$ und 10 . Der genaue Wert des Elektrodenpotentials ist jedoch ohne Einfluss auf das Ergebnis der Messung. Die potentiostatische Reduktion des Durochinons und die Messung der Semichinonbildungskonstante wurden in Puffern der folgenden Zusammensetzung ausgeführt:

1. $0,05\text{m Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $0,06\text{m NaOH}$, $0,34\text{m KCl}$ in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ $1/1$
 2. $0,05\text{m Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $0,0376\text{m HCl}$, $0,4\text{m KCl}$ in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ $1/1$.
- Die genauen pH^+ -Werte sind 1. $\text{pH}^+ = 10,3$ 2. $\text{pH}^+ = 8,85$.

Die Ionenstärke beträgt einheitlich $I = 0,5\text{m}$. Beide gehören zur Reihe der Puffer, die für die elektrodenkinetischen Messungen eingesetzt werden. Über die Messung der pH^+ -Werte wurde bereits in (2.2) und (3.2.3) berichtet.

Es wurden in der Regel 100 ml einer $5 \cdot 10^{-3}\text{m}$ Durochinonlösung ($5 \cdot 10^{-4}\text{ Mol DQ}$) eingesetzt. Zur vollständigen Reduktion sind $96,5\text{ (As)}$ nötig. Die Elektrolyse wurde nach Zeiten Δt unterbrochen, nach denen etwa $Q(\Delta t) = 15 \dots 20\text{ (As)}$ durch die Zelle geflossen waren ($\Delta t \approx 2\text{ h}$). Dann wurden die Konzentrationen des gebildeten Durohydrochinons und des restlichen Durochinons polarographisch an der Quecksilbertropfelektrode (Hg-E) gemessen (3.3.1) und (3.3.3) und ausserdem mit einem Digitalvoltmeter (Hewlett-Packard 3440A) das Gleichgewichtspotential ϵ_0 der Quecksilbertropfelektrode gegen die Bezugsselektrode, eine $3,5\text{NCE}$. Die Gegenelektrode GE war gleichzeitig polarographische Gegen- und Bezugsselektrode, da sie während der Elektrolyse zu einer AgCl -Elektrode konstanten Potentials im Cl^- -Ionen enthaltenden Puffer geworden war. Während der Aufnahme der Polarogramme wurde der Elektrolysestromkreis mit dem Schalter S unterbrochen. Zur ESR-spektroskopischen Konzentrationsmessung wurde eine Probe der Lösung aus dem Arbeits-elektrodenraum mit Stickstoffüberdruck in die Messküvette des ESR-spektrometers gepresst. Parallel zur Spektrenaufnahme lief die Integration der Registrierkurve (4.2.1). Die Semichinonkonzentration wurde nach Gl.(37a) gefunden.

Alle Messungen wurden in einem temperierten Raum bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ausgeführt. Durch kräftiges Anblasen des Magneten und des Resonators mit Ventilatoren konnte die Messtemperatur auch innerhalb des Resonators bei arbeitendem Spektrometer aufrechterhalten werden (Messung mit einem Thermoelement im

Resonator). Diese Technik verbesserte ausserdem die Stabilität des Spektrometers.

Nach der Spektrenaufnahme wurde die Probe aus der Messküvette mit N_2 -Druck in den Arbeitselektrodenraum zurückbefördert. Dann wurde der Messvorgang wiederholt: durch Reduktion mit einer weiteren Ladungsmenge stellten sich andere Konzentrationen ein, die, wie bereits ausführlich beschrieben, analytisch erfasst wurden.

4.3 Auswertung und Ergebnis

Mit der geflossenen Ladung $Q(\Delta t)$ und den Konzentrationen c_{DQ} bzw. c_{H_2DQ} kann bei bekanntem Lösungsvolumen im Arbeitselektrodenraum die Stromausbeute $q = Q(\Delta t)/Q_F$ für die kathodische Reduktion des Durochinons angegeben werden. Sie beträgt innerhalb von $\pm 2\%$ $q = 1$, wenn die vom Faradayschen Gesetz verlangte Ladung $Q_F = n(H_2DQ) \cdot 2.96493$ (As) zugrunde gelegt wird. $n(H_2DQ)$ ist die innerhalb des Zeitintervalls Δt entstandene Molzahl des Durohydrochinons im Arbeitselektrodenraum. Daraus wird geschlossen, dass beim Arbeitselektrodenpotential- $\epsilon = 500$ mV gegen die 3,5NCE kein anderer elektrochemischer Prozess mit nennenswertem Umsatz neben der Reduktion des Durochinons abläuft.

Abb.12 zeigt einen Ausschnitt aus der Registrierkurve des ESR-Spektrometers. Sie wurde aufgenommen an einer Lösung von $1,07 \cdot 10^{-5}$ m Durosemichinonanion im Gleichgewicht mit $2,7 \cdot 10^{-3}$ m Durochinon und $2,1 \cdot 10^{-3}$ m Durohydrochinon bei $pH^+ = 10,35$ und 25° C. Die Spektrometerdaten sind: Modulationsamplitude $H_m = 50$ mOe, Zeitkonstante 1 s. Die Mikrowellenleistung wurde empirisch so weit gedämpft, dass keine Sättigung auftrat. Der g-Faktor ist $g = 2,003$, die Hyperfeinstrukturkopplungskonstante der methylgruppenprotonen ist $a = 1,92$ Oe, die Wendepunktsbreite der zentralen (grössten) Linie beträgt $\Delta H = 180$ mOe.

Der Registrierkurve (a) ist die eine Hälfte des theoretischen Spektrums des Durosemichinonanions zugeordnet (c). Die Intensitätsverteilung entspricht den Gesetzen der Wechselwirkung des Elektronenspins $S = 1/2$ mit den Kernspins $I = 1/2$ der 12 äquivalenten Protonen der CH_3 -Gruppen des Radikalanions (45). Das vollständige Spektrum entsteht durch Spiegelung der

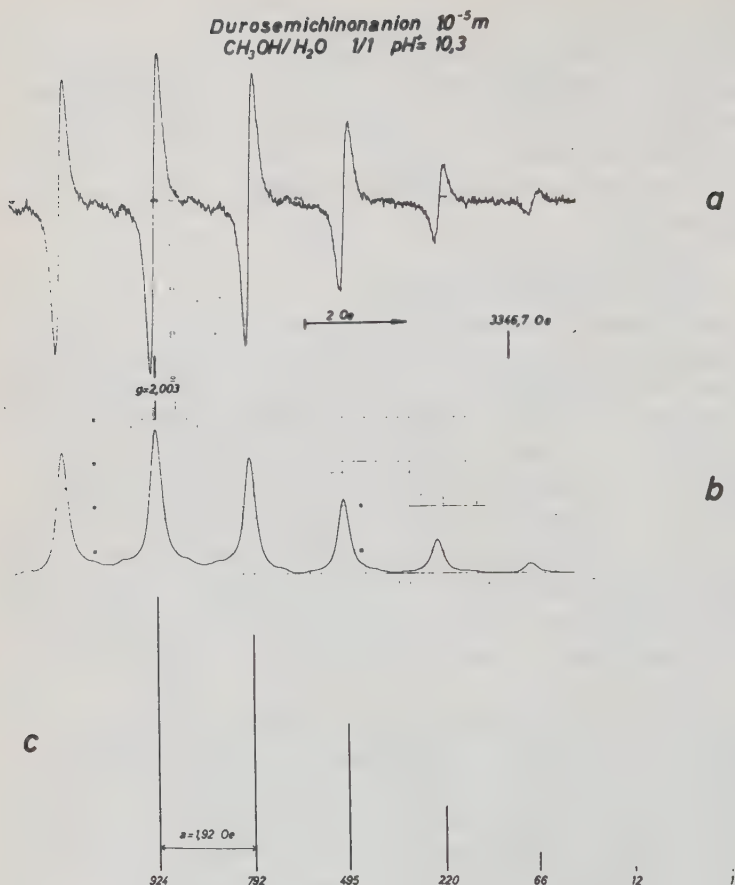


Abb.12 ESR-Spektrum (9,36 GHz) einer $10^{-5}m$ Lösung des Durosemichinonanions in Methanol/Wasser 1/1 bei $pH=10,3$ und $25^{\circ}C$

a:Spektrometersignal, b:Integral, c:berechnetes Spektrum

gezeichneten Linien an der Zentrallinie der relativen Intensität 924 bezogen auf die Intensität 1 der äussersten Linie. Man erkennt, dass beim erreichten Signal/Rausch-Verhältnis die Abbildung der beiden äussersten Linien der relativen In-

tensitäten 1 und 12 nicht erwartet werden kann.

Die integrierte Registrierkurve ist in (b) zu sehen. Die Nulllinienkonstanz, das Kriterium für eine zuverlässige Integration, ist befriedigend, denn die sich auf der Seite kleiner Feldstärke an die zentrale anschliessende Linie kehrt zum Anfangswert zurück, wie es aus Symmetriegründen zu erwarten ist. Die Fläche F unter der vollständigen Kurve (b) ergibt zusammen mit der nicht abgebildeten Rubinamplitude nach Gl.(37a) die gesuchte Semichinonkonzentration. Dabei wird der Anteil der 4 nicht erfassten äussersten Linien an der relativen Gesamtintensität 4096 rechnerisch berücksichtigt.

Ein Nebeneffekt der Integration der Registrierkurve ist die deutliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Auch die zusätzliche, durch den natürlichen C^{13} -Isotopengehalt des Radikals hervorgerufene Aufspaltung ist in (b) besser zu erkennen als in (a).

Berechnet man die Semichinonbildungskonstante K nach Gl.(10) aus den Messwerten $c_{DQ^-}(\Delta t)$, $c_{DQ}(\Delta t)$ und $c_{H_2DQ}(\Delta t)$ einer Reduktionsreihe, stellt man ein systematisches Anwachsen von K mit dem Fortschritt der Reduktion, also mit steigender Konzentration des Durohydrochinons, fest.

Die genaue Betrachtung der nach den Reduktionszeiten Δt gemessenen Gleichgewichtspotentiale ϵ_0 offenbart den Grund für diese Abweichung. Die mit zwei Zehnerpotenzen/ pH^+ sehr starke Abhängigkeit der Semichinonbildungskonstante K von der Acidität der Lösung bewirkt ihr Ansteigen mit der Fortdauer der kathodischen Reduktion. Die endliche Kapazität der Pufferlösung fängt den durch die Entstehung grösserer Mengen des undissoziierten Durohydrochinons bedingten Verbrauch der H^+ -Ionen nicht völlig auf.

Nach Gl.(13b) gilt für $K_{d,s} \approx 10^{-6}$ Mol/l, $K_1 = 10^{-12,5}$ Mol/l und $K_{12} \approx 10^{-27,5}$ Mol²/l² im pH^+ -Bereich $8 < pH^+ < 11$

$$(45) \quad K = K(pH^+) = K_b \cdot K_{12} / c_{H^+}^2$$

Die Nernstsche Gleichung für das Gleichgewichtspotential ϵ_0 in einer Lösung der Konzentrationen c_{DQ} , c_{H_2DQ} und c_{H^+} lautet

$$(46) \quad \epsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{H^+}^2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{DQ}}{c_{H_2DQ}} = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{DQ}}{c_{H_2DQ}}$$

Da die Konzentrationen c_{DQ} und c_{H_2DQ} sowie das Gleichgewichtspotential ϵ_0 in den Analysenlösungen gemessen wurden, eliminiert man zweckmässig die Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der Gl.(46) aus der Gl.(45) und erhält

$$(47) \quad \ln K = \ln \frac{c_{DQ}^2}{c_{DQ} \cdot c_{H_2DQ}} = \ln(K_b K_{12}) + \frac{2F}{RT} \cdot E_0 - \frac{2F}{RT} \cdot E'_0$$

oder bei 25° C

$$\lg K = \text{const} - \frac{1}{29,5} \cdot E'_0 \quad (E'_0/\text{mV})$$

Trägt man nach Gl.(47) $\lg K$ über $E'_0 = \epsilon_0 - 29,5 \cdot \lg(c_{DQ}/c_{H_2DQ})$ auf (Abb.13), so lässt sich durch die Messwerte, die mit ei-

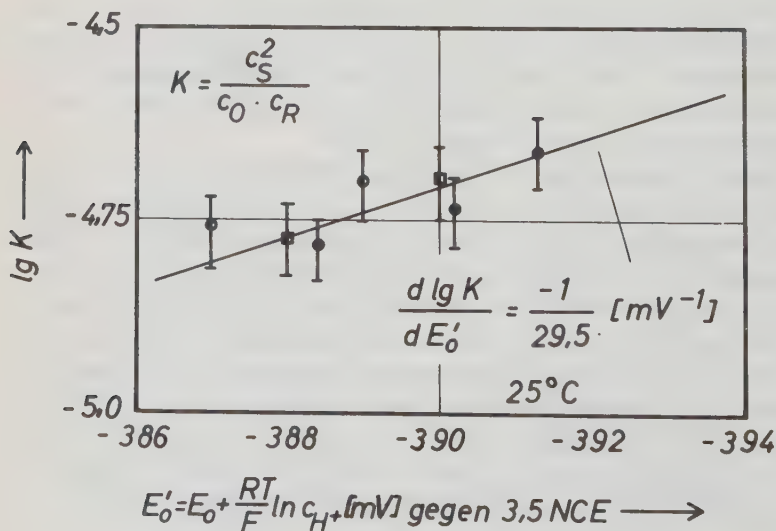


Abb.13 Abhängigkeit der Semichinonbildungskonstante K vom pH^+ der Lösung.

nem Fehler von 10% behaftet sind, eine Gerade der Steigung $-1/29,5 (\text{mV}^{-1})$ legen. Gleiche Zeichen bedeuten K -Werte aus

ein und derselben Reduktionsreihe. Rechnet man mit Gl.(47) um auf $\text{pH}^+ = 10,3$, den pH^+ -Wert der Ausgangslösung, und bildet den Mittelwert, so erhält man

$$K = (1,37 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \quad (\text{pH}^+ = 10,3 \text{ und } 25^\circ \text{C})$$

Der pH^+ -Wert 10,3 entspricht nach Abb.3 einem Potential $E'_0 = E_0 + 59 \cdot \lg c_{\text{H}^+} = -385 \text{ mV}$ gegen 3,5NCE. Mit $E_0 = 222 \text{ mV}$ gegen 3,5NCE folgt nach Gl.(47) aus der Abb.13

$$K_b \cdot K_{12} = 10^{-25,4} [\text{Mol}^2/\text{l}^2] \quad (25 \pm 1^\circ \text{C})$$

K_b ist die pH^+ -unabhängige Semichinonbildungskonstante nach Gl.(9) und K_{12} das Produkt aus 1. und 2. Dissoziationskonstante des Durohydrochinons.

Die Annahme, es handele sich bei dem systematischen Ansteigen der Semichinonbildungskonstante K um einen Effekt, der durch eine pH^+ -Verschiebung hervorgerufen wird, konnte durch einen Versuch bestätigt werden. Die während der kathodischen Reduktion des Durochinons zu Durohydrochinon benötigte Ladung Q entspricht dem Verbrauch einer zur Menge des entstandenen Durohydrochinons äquivalenten H^+ -Ionenmenge. Den Verbrauch der gleichen H^+ -Ionenmenge kann man simulieren, indem man zum gleichen Volumen der reinen Pufferlösung eine der Ladung Q äquivalente Laugenmenge zusetzt. Dabei verschiebt sich das Potential einer Glaselektrode um genau die Beträge, die in den Reduktionsversuchen aus ε_0 und den Konzentrationen c_{DQ} und $c_{\text{H}_2\text{DQ}}$ berechnet wurden. Damit kann es als gesichert gelten, dass die während eines Reduktionsversuches auftretende pH^+ -Verschiebung von maximal +0,1 für das Ansteigen der K -Werte verantwortlich ist.

Zur Veranschaulichung der pH^+ -Abhängigkeit des Durosemichinongleichgewichtes sind in Abb.14 die gemessenen Semichinonbildungskonstanten und die Konzentrationen $c_j = c_{\text{DQ}^-}$ bzw. c_{HDQ} des dissoziierten bzw. undissoziierten Durosemichinons für die analytische Konzentration $c_0 = c_R = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ in Abhängigkeit vom pH^+ -Wert aufgetragen.

Die Kurven sind nach Gl.(13a) bzw. Gl(13b) sowie nach Gl.(12) berechnet worden.

Die ausgezogenen Kurventeile sind an die Messwerte angeschlos-

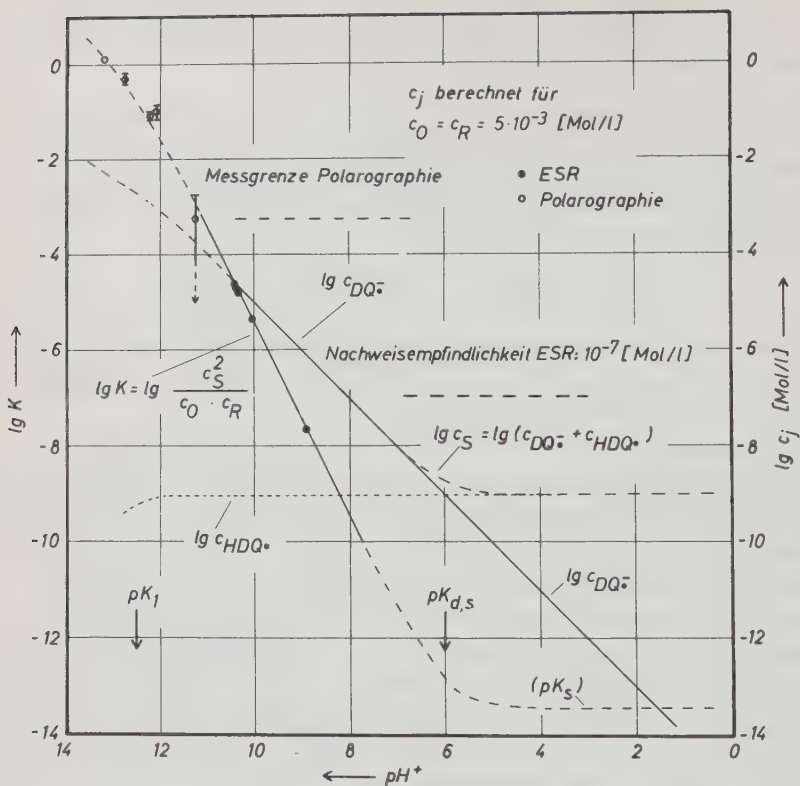


Abb.14 Gleichgewichtskonzentration des Durosemichinons in Abhängigkeit vom pH^+ bei $c_{DQ} = c_{H_2DQ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

sen. Dagegen hängen die gestrichelten Kurventeile bei niedrigen pH^+ -Werten $< \text{pK}_{d,s}$ von der Dissoziationskonstante $K_{d,s}$ des Durosemichinons Gl.(6) und bei hohen pH^+ -Werten $> \text{pK}_1$ von der zweiten Dissoziationskonstante K_2 des Durohydrochinons ab. Beide sind nicht gemessen worden. Daher können die pH^+ -unabhängigen Semichinonbildungskonstanten K_s nach Gl.(8) und K_b nach Gl.(9) nicht angegeben werden. Die gestrichelten Teile des Gleichgewichtsdiagramms tragen also nur Demonstrationscharakter. Ihrer Berechnung liegen Porters Wert $K_{d,s} = 10^{-6}$ Mol/l für Äthanol/Wasser 1/1 (46) und ein nach der Bjerrum-Gleichung (47) aus der zweiten Dissoziationskonstante

des Durohydrochinons in Wasser abgeschätztes $K_2=10^{-15}$ Mol/l zugrunde. In Wasser ist nach Baxendale (48) $K_2(H_2O) = 1,5 \cdot 10^{-13}$ Mol/l.

Polarographische und ESR-spektroskopische Messung von K sind konsistent. Genauigkeit und Empfindlichkeit der spektroskopischen Methode sind gegenüber der polarographischen beträchtlich grösser.

5. Elektrodenkinetische Untersuchung des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems an einer Goldelektrode

5.1 Grundlagen

5.1.1 Mechanismen einer Redoxelektrode mit Bruttoaustausch von zwei Elektronen

Der elektrochemische Umsatz an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt läuft im allgemeinsten Fall über die Schritte

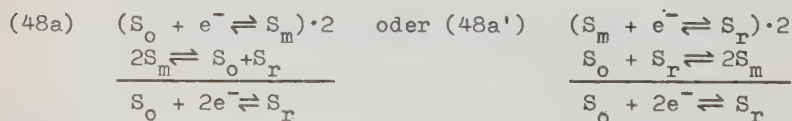
- Transport der Ausgangssubstanz an die Phasengrenze
- Umwandlung in die zum Elektronenübergang begünstigte Form (Adsorption, Um- oder Desolvatation, Dissoziation...)
- Durchtritt des Elektrons durch die Phasengrenze
- Umwandlung der in der Durchtrittsreaktion (c) gebildeten Substanz in das Endprodukt (Desorption, Umsolvatation...)
- Abtransport des Endproduktes ins Lösungsinere.

Kommen in der Elektrodenbruttoreaktion Gl.(48) zwei Elektronen vor,

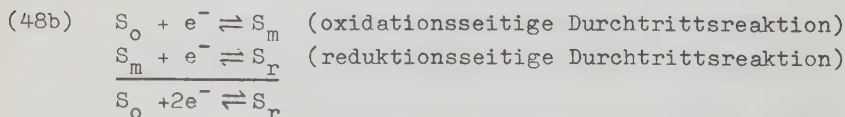


so kann (5)

- ein und dieselbe Durchtrittsreaktion zweimal pro Formelumsatz ablaufen und das Endprodukt über ein Disproportionierungsgleichgewicht gebildet werden



- das Endprodukt über zwei nacheinander stattfindende verschiedene Durchtrittsreaktionen entstehen



Ein dritter Fall, der gleichzeitige Durchtritt von zwei Elektronen, ist unwahrscheinlich (5).

K.J.Vetter hat experimentell gezeigt, dass (7) im p-Benzochinon/p-Benzohydrochinon-Redoxsystem an blankem Platin in

wässriger Pufferlösung der Mechanismus Gl.(48b) zutrifft mit S_o = Chinon, S_r = Hydrochinon und S_m = Semichinon, obwohl Disproportionierungsgleichgewichte, die Semichinonbildungsreaktionen Gl.(8') und Gl.(9'), durchaus existieren. Offenbar übertreffen aber im experimentell zugänglichen pH-Bereich $0 \leq \text{pH} \leq 7$ die Geschwindigkeiten der Durchtrittsreaktionen die der Disproportionierungsreaktionen bei weitem.

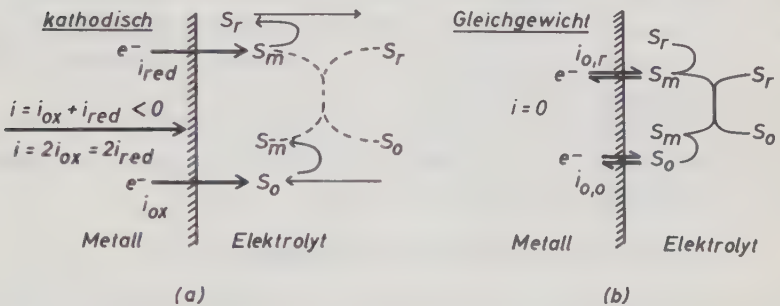


Abb.15 Reaktionsschema einer Redoxelektrode mit zwei verschiedenen Durchtrittsreaktionen

Abb.15 veranschaulicht den Reaktionsweg Gl.(48b) und berücksichtigt die Existenz des bei Stromfluss nicht eingestellten Semichinongleichgewichtes (gestrichelt). In Abb.15a laufe die Reaktion in kathodischer Richtung mit einer Stromdichte i ab. Ist die Geschwindigkeit der Abreaktion von S_m über den (gestrichelten) Semichinonweg und die der Abdiffusion neben der elektrochemischen Umsatzgeschwindigkeit vernachlässigbar, so muss sich die äussere Stromdichte i im stationären Fall gleichmässig auf die parallel zueinander ablaufenden Durchtrittsreaktionen aufteilen (6):

$$(49) \quad i = i_{ox} + i_{red} = 2 i_{ox} = 2 i_{red}$$

Die Stromdichten, die auf die oxidationsseitige bzw. reduktionsseitige Durchtrittsreaktion Gl.(48b) entfallen, werden i_{ox} bzw. i_{red} genannt.

Die Konzentration $c_m(0)$ des Zwischenproduktes S_m an der Elektrodenoberfläche $x=0$ unterscheidet sich bei Stromfluss von

dem thermodynamischen Gleichgewichtswert $\bar{c}_m$. Nur solange der dadurch hervorgerufene Konzentrationsgradient von c_m an der Elektrodenoberfläche die Disproportionierungsreaktion bzw. die Abdiffusion nicht zu einer merkbaren Teilnahme am Umsatz beschleunigt, ist Gl.(49) gültig.

Am Gleichgewichtspotential ε_0 ist jeder mögliche Teilschritt für sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Die kathodischen und anodischen Teilstromdichten der beiden Durchtrittsreaktionen sind am Gleichgewichtspotential einander entgegengesetzt gleich. Ihre Beträge heissen Austauschstromdichten $i_{o,o}$ bzw. $i_{o,r}$ der oxidationsseitigen bzw. reduktionsseitigen Durchtrittsreaktion. Sie sind im Gegensatz zu i_{ox} und i_{red} Gl.(49) im allgemeinen verschieden. Dies wird durch die verschiedenen Längen der die Grösse der Stromdichten symbolisierenden Pfeile in Abb.15b dargestellt.

5.1.2 Theorie der Stromdichtespannungskurven

Gemäss den in 5.1.1 beschriebenen Vorstellungen hat K.J.Vetter (6) die Gl.(50) bis (52d) für die Stromdichtespannungskurve (SSK) der Durchtrittsreaktionen Gl.(48b) aufgestellt. Sie seien hier angegeben.

$$(50a) \quad i_{red} = \frac{i}{2} = k_r^+ \cdot c_r \cdot \exp\left[\frac{\alpha_r \varepsilon}{RT/F}\right] - k_r^- \cdot c_m \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_r) \varepsilon}{RT/F}\right]$$

$$(50b) \quad i_{ox} = \frac{i}{2} = k_o^+ \cdot c_m \cdot \exp\left[\frac{\alpha_o \varepsilon}{RT/F}\right] - k_o^- \cdot c_o \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_o) \varepsilon}{RT/F}\right]$$

Die c_j sind die Konzentrationen der Reaktionspartner an der Elektrodenoberfläche bei Stromfluss. k^+ und k^- sind die Geschwindigkeitskonstanten der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktionen, $0 < \alpha < 1$ ist der Durchtrittsfaktor, ε das Elektrodenpotential gemessen gegen eine beliebige Bezugsselektrode. Die Indizes r bzw o bezeichnen die zur reduktionsseitigen bzw. zur oxidationsseitigen Durchtrittsreaktion gehörenden Grössen. Am Gleichgewichtspotential $\varepsilon = \varepsilon_0$ nehmen die Teilstromdichten jeder Durchtrittsreaktion den Wert der zugehörigen Austauschstromdichten $i_{o,r}$ bzw. $i_{o,o}$ an:

$$(51a) \quad i_{o,r} = k_r^+ \cdot \bar{c}_r \cdot \exp\left[\frac{\alpha_r \varepsilon_o}{RT/F}\right] = k_r^- \cdot \bar{c}_m \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_r) \varepsilon_o}{RT/F}\right]$$

$$(51b) \quad i_{o,o} = k_o^+ \cdot \bar{c}_m \cdot \exp\left[\frac{\alpha_o \varepsilon_o}{RT/F}\right] = k_o^- \cdot \bar{c}_o \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_o) \varepsilon_o}{RT/F}\right]$$

Die überstrichenen Konzentrationen sind die Gleichgewichtskonzentrationen.

Aus Gl.(50) und (51) lässt sich das Konzentrationsverhältnis $c_m/\bar{c}_m$ eliminieren. Mit der Definition der Überspannung $\eta = \varepsilon - \varepsilon_o$ erhält man

$$(52) \quad i = 2i_{o,r} \cdot \frac{c_r}{\bar{c}_r} \cdot \exp\left[\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right] \frac{1 - \frac{c_o}{\bar{c}_o} \cdot \frac{\bar{c}_r}{c_r} \cdot \exp\left[-\frac{2\eta}{RT/F}\right]}{1 + \frac{i_{o,r}}{i_{o,o}} \cdot \exp\left[-\frac{1+\alpha_o-\alpha_r}{RT/F} \eta\right]} =$$

$$= -2i_{o,o} \cdot \frac{c_o}{\bar{c}_o} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_o)\eta}{RT/F}\right] \frac{1 - \frac{c_r}{\bar{c}_r} \cdot \frac{\bar{c}_o}{c_o} \cdot \exp\left[\frac{2\eta}{RT/F}\right]}{1 + \frac{i_{o,o}}{i_{o,r}} \cdot \exp\left[\frac{1+\alpha_o-\alpha_r}{RT/F} \eta\right]}$$

Gl.(52) unterscheidet sich von der Form in (6) nur durch die Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse $c_o/\bar{c}_o$ und $c_r/\bar{c}_r$.

Wenn $\exp(-2F\eta/RT)$ für $\eta > 0$ schneller Null wird als $\bar{c}_r/c_r$ wächst, entstehen die Gleichungen

$$(52a) \quad i = 2i_{o,r} \cdot \frac{c_r}{\bar{c}_r} \cdot \exp\left[\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right] \quad \text{für} \quad \eta \gg \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{o,r}}{i_{o,o}}$$

$$(52b) \quad i = 2i_{o,o} \cdot \frac{c_r}{\bar{c}_r} \cdot \exp\left[\frac{1+\alpha_o}{RT/F} \eta\right] \quad \text{für} \quad \frac{RT/F}{1+\alpha_o-\alpha_r} \ln \frac{i_{o,r}}{i_{o,o}} \gg \eta$$

$$\eta \gg \frac{RT}{2F} \quad (i_{o,r} \gg i_{o,o})$$

Wenn umgekehrt $\exp(2F\eta/RT)$ für $\eta < 0$ schneller Null wird als $\bar{c}_o/c_o$ wächst, entstehen

$$(52c) \quad i = -2i_{o,o} \cdot \frac{c_o}{\bar{c}_o} \cdot \exp\left[-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right] \quad \text{für } -\eta \gg \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{o,o}}{i_{o,r}}$$

$$(52d) \quad i = -2i_{o,r} \cdot \frac{c_o}{\bar{c}_o} \cdot \exp\left[-\frac{2-\alpha_r}{RT/F} \eta\right] \quad \text{für } \frac{RT}{2F} \ll -\eta$$

$$-\eta \ll \frac{RT/F}{1+\alpha_o-\alpha_r} \ln \frac{i_{o,o}}{i_{o,r}}$$

d.h. $i_{o,o} \gg i_{o,r}$.

Liegt reine Durchtrittsüberspannung vor, so ist überall $\bar{c}_o/c_o = \bar{c}_r/c_r = 1$ zu setzen. Dann werden aus den Gleichungen Gl.(52a) bis (52d) die der sogenannten Tafelschen Geraden, die stets das Aussehen $\eta = a + b \cdot \ln i$ haben.

Kommt Diffusionshemmung hinzu, so gilt (5)

$$(53) \quad c_j/\bar{c}_j = 1 - i/i_{d,j}$$

Dabei erhält die kathodische Stromdichte i negatives Vorzeichen, die anodische positives. Die Diffusionsgrenzstromdichte $i_{d,j}$ ist positiv für eine reduzierte Substanz und negativ für eine oxidierte.

Aus den Gl.(50) und (51) lässt sich andererseits das Konzentrationsverhältnis $c_m/\bar{c}_m$ des Zwischenproduktes S_m an der Elektrodenoberfläche ermitteln:

$$(54) \quad \frac{c_m}{\bar{c}_m} = \frac{i \left[\frac{1}{2i_{o,r}} + \frac{1}{2i_{o,o}} \right] - \frac{c_r}{\bar{c}_r} \cdot \exp\left[\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right] + \frac{c_o}{\bar{c}_o} \cdot \exp\left[-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right]}{\exp\left[\frac{\alpha_o \eta}{RT/F}\right] - \exp\left[-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right]}$$

Für das Konzentrationsverhältnis $c_m/\bar{c}_m$ erhält man im Geltungsbereich der Gl.(52a)

$$(54a) \quad \frac{c_m}{\bar{c}_m} = \frac{i_{o,r} \cdot c_r}{i_{o,o} \bar{c}_r} \cdot \exp\left[\frac{\alpha_r - \alpha_o}{RT/F} \eta\right]$$

im Geltungsbereich der Gl.(52b)

$$(54b) \quad \frac{c_m}{\bar{c}_m} = \frac{c_r}{\bar{c}_r} \cdot \exp(F\eta/RT),$$

im Geltungsbereich der Gl.(52c)

$$(54c) \quad \frac{c_m}{\bar{c}_m} = \frac{i_{o,o} \cdot \frac{c_o}{\bar{c}_o}}{i_{o,r} \cdot \frac{c_o}{\bar{c}_o}} \cdot \exp \left[- \frac{\alpha_r - \alpha_o}{RT/F} \eta \right]$$

und im Geltungsbereich der Gl.(52d)

$$(54d) \quad \frac{c_m}{\bar{c}_m} = \frac{c_o}{\bar{c}_o} \cdot \exp(-F\eta/RT)$$

Die Nebenbedingungen zu Gl.(52b) bzw. Gl.(52d) bedeuten: das Potential der Elektrode liegt so, dass die reduktionsseitige Durchtrittsreaktion bei Stromfluss praktisch im Gleichgewicht bleibt - Gl.(52b) - bzw., dass die oxidationsseitige Durchtrittsreaktion bei Stromfluss praktisch im Gleichgewicht bleibt - Gl.(52d). Daher sind Gl.(54b,d) auch durch die Anwendung der Nernstschen Gleichung auf die reduktionsseitige bzw. oxidationsseitige Durchtrittsreaktion zu erhalten. Die Überspannung η ist aufzufassen als $\eta = \varepsilon(i) - \varepsilon_o$. Für Gl.(54b) z.B. muss angesetzt werden:

$$\varepsilon(i) = E_{r/m} + \frac{RT}{F} \ln c_m/c_r, \quad \varepsilon_o = E_{r/m} + \frac{RT}{F} \ln \bar{c}_m/\bar{c}_r$$

In den Fällen Gl.(54b,d) nimmt also die Konzentration c_m an der Elektrodenoberfläche um 1 Zehnerpotenz zu, wenn $|\eta|$ um 59 mV bei 25°C steigt.

Nach Entwicklung der Exponentialfunktion in Gl.(54) in eine Reihe und Abbrechen nach dem in η linearen Glied sowie Verwendung für den Durchtrittswiderstand R_D (6) entsprechend Gl.

$$(55) \quad R_D = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{2i_{o,o}} + \frac{1}{2i_{o,r}} \right)$$

zeigt es sich, dass $c_m/\bar{c}_m$ bei $|\eta| \ll RT/F$, also im linearen Teil der SSK, unabhängig von $i_{o,o}$, $i_{o,r}$, α_o , α_r gleich 1 ist:

$$(54e) \quad \frac{c_m}{\bar{c}_m} = \frac{\eta(1+\alpha_o-\alpha_r)}{\eta(1+\alpha_o-\alpha_r)} = 1 \quad |\eta| \ll RT/F$$

Damit sind alle denkbaren Grenzfälle für das Konzentrationsverhältnis $c_m/\bar{c}_m$ an der Elektrodenoberfläche diskutiert.

Nach Gl.(54) ist die Berechnung der Konzentration c_m des Zwischenproduktes S_m möglich, wenn Gl.(49) gesichert werden kann und die Gleichgewichtskonzentration $\bar{c}_m$ gemessen worden ist. Eine stillschweigende Voraussetzung für alle hier behandelten Gleichungen ist die Abwesenheit von Adsorptionerscheinungen und die Vernachlässigbarkeit des Potentialsprungs über der diffusen Doppelschicht (Fremdelektrolytüberschuss).

In die Durchtrittsreaktion kann die Substanz S_j der Elektrodenbruttoreaktion entweder als unverändertes chemisches Individuum eintreten oder in chemisch veränderter Form S'_j , die etwa durch ein vorgelagertes Gleichgewicht aus S_j entstanden sei. Es ist denkbar, dass S_j und S'_j in vergleichbarem Anteil an der Durchtrittsreaktion beteiligt sind. Dann existiert neben dem Mechanismus Gl.(48b) mit den elektrodenkinetischen Parametern $i_{o,o}$, $i_{o,r}$, α_o und α_r ein zweiter mit den elektrodenkinetischen Parametern $i'_{o,o}$, $i'_{o,r}$, α'_o und α'_r . Die SSK für eine solche Überlagerung zweier Mechanismen mit je zwei verschiedenen aufeinander folgenden Durchtrittsreaktionen sei hier angegeben. Wenn wiederum vorausgesetzt wird, dass trotz $c_m \neq \bar{c}_m$ der Wert $\text{grad } c_m$ für alle Zwischenproduktsorten zu klein ist, als dass Abreaktion oder Diffusion von S_m bemerkbar werden könnten, gilt für den stationären Zustand in Analogie zu Gl.(49):

$$(56) \quad i = 2(i_{ox} + i'_{ox}) = 2(i_{red} + i'_{red}) = (i_{ox} + i'_{ox}) + (i_{red} + i'_{red})$$

In Übereinstimmung mit Gl.(50) und Gl.(51) lautet der Ansatz

$$(57a) \quad \frac{1}{2}i = i_{o,r} \left[\exp\left(\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right) - \frac{c_m}{\bar{c}_m} \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right) \right] + \\ + i'_{o,r} \left[\exp\left(\frac{\alpha'_r \eta}{RT/F}\right) - \frac{c'_m}{\bar{c}'_m} \exp\left(-\frac{1-\alpha'_r}{RT/F} \eta\right) \right]$$

$$(57b) \quad \frac{1}{2}i = i_{o,o} \left[\frac{c_m}{\bar{c}_m} \exp\left(\frac{\alpha_o \eta}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) \right] + \\ + i'_{o,o} \left[\frac{c'_m}{\bar{c}'_m} \exp\left(\frac{\alpha'_o \eta}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha'_o}{RT/F} \eta\right) \right]$$

Da vorausgesetzt wurde, dass die verschiedenen in den Durchtrittsreaktionen auftretenden Stoffe ein und derselben Oxidationsstufe miteinander im Gleichgewicht stehen, tritt nur ein Quotient $c_m/\bar{c}_m$ auf, der für alle Zwischenproduktsorten S_m, S'_m usw. gleich ist.

Der Einfachheit halber wurden die Konzentrationsverhältnisse $(c_j/\bar{c}_j)_{j \neq m} = 1$ gesetzt. Es wird also nur die Durchtrittshemmung berücksichtigt.

Durch Elimination von $c_m/\bar{c}_m$ erhält man die vollständige Gleichung der SSK bei Überlagerung von zwei verschiedenen Mechanismen mit je zwei aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen.

(58)

$$i = \frac{2 \left[1 - \exp\left(-\frac{2\eta}{RT/F}\right) \right]}{i_{o,o} \exp\left(\frac{\alpha_o \eta}{RT/F}\right) + i'_{o,o} \exp\left(\frac{\alpha'_o \eta}{RT/F}\right) + i_{o,r} \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right) + i'_{o,r} \exp\left(-\frac{1-\alpha'_r}{RT/F} \eta\right)} \times$$

$$\times \left[i_{o,o} i_{o,r} \exp\left(\frac{\alpha_o + \alpha_r}{RT/F} \eta\right) + i_{o,o} i'_{o,r} \exp\left(\frac{\alpha_o + \alpha'_r}{RT/F} \eta\right) + i'_{o,o} i_{o,r} \exp\left(\frac{\alpha'_o + \alpha_r}{RT/F} \eta\right) + i'_{o,o} i'_{o,r} \exp\left(\frac{\alpha'_o + \alpha'_r}{RT/F} \eta\right) \right]$$

Die Stromdichte i der Gl.(58) ist nicht identisch mit der, die durch Addition zweier Gleichungen der Form Gl.(52), angesetzt mit $i_{o,o}, i_{o,r}, \alpha_o, \alpha_r$ bzw. $i'_{o,o}, i'_{o,r}, \alpha'_o, \alpha'_r$ folgen würde.

Für grosse anodische Überspannungen $\eta \gg RT/F$, alle i_o von vergleichbarer Grösse, ergibt sich

$$(58a) \quad i = 2 \left[i_{o,r} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right) + i'_{o,r} \cdot \exp\left(\frac{\alpha'_r \eta}{RT/F}\right) \right]$$

Für grosse kathodische Überspannungen $-\eta \gg RT/F$, alle i_o von vergleichbarer Grösse, ergibt sich

$$(58b) \quad i = -2 \left[i_{o,o} \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) + i'_{o,o} \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha'_o}{RT/F} \eta\right) \right]$$

Gl.(58a) und Gl.(58b) stellen die Summe der anodischen bzw. kathodischen Tafel-Geraden der beiden verschiedenen Mechanismen

men dar. Ist $i'_{0,0}, i'_{0,r} \ll i_{0,0}, i_{0,r}$ bzw. $i'_{0,0}, i'_{0,r} \gg i_{0,0}, i_{0,r}$, so geht Gl.(58) in Gl.(52) und die Gl.(58a,b) in die Tafelschen Geraden Gl.(52a,c) für die Einzelmechanismen über.

Im folgenden Abschnitt werde eine Alternative zu dem Mechanismus Gl.(48b) diskutiert, der ja in Strenge nur richtig ist, wenn Gl.(49) erfüllt ist. Der Grad der Genauigkeit, mit der Gl.(49) zutrifft, wird - Konstanz aller anderen Parameter vorausgesetzt - von der Grösse der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration abhängen. Dazu denke man sich Mechanismus Gl.(48b) als zutreffende Beschreibung des tatsächlichen Reaktionsgeschehens. Ein bestimmtes $c_m/\bar{c}_m$ nach Gl.(54) sei an der Elektrodenoberfläche eingestellt. Bei bestimmter Geschwindigkeitskonstante der Einstellung des Disproportionierungsgleichgewichtes und bestimmter Diffusionsschichtdicke hängt der sich ausbildende grad c_m an der Elektrodenoberfläche nur noch von $\bar{c}_m$ ab. Dieser Voraussetzung eingedenk, muss man bei Gültigkeit von Gl.(49) und damit des Mechanismus Gl.(48b) schliessen, dass $\bar{c}_m$ zu klein ist, um über grad c_m eine Störung zu verursachen. Dies ist bei der Chinhydron-elektrode (7) der Fall. Es hat daher Sinn, in einem analogen System mit wesentlich höherer Semichinongleichgewichtskonzentration - wie etwa dem Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystem - nach einer Abweichung der experimentellen SSK von der nach Gl.(52) berechneten zu suchen.

Jede Erhöhung von grad c_m an der Elektrodenoberfläche führt zu einer Beschleunigung der Einstellung des Disproportionierungsgleichgewichtes und damit zu einer Störung der Stromaufteilung Gl.(49) in dem Sinn, dass $i_{red} \neq i_{ox} \neq i/2$ wird. Im Extremfall schneller vollständiger Einstellung des Disproportionierungsgleichgewichtes an der Elektrodenoberfläche bleibt stets $c_m = \bar{c}_m$ unabhängig von i . Der gestrichelte Reaktionsweg des Schemas Abb.15a ist dann ungehemmt pssierbar. In diesem Fall lautet der Ansatz für die SSK:

$$(59a) \quad i_{red} = Bi = k_r^+ \cdot \bar{c}_r \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r \varepsilon}{RT/F}\right) - k_r^- \cdot \bar{c}_m \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \varepsilon\right)$$

$$(59b) \quad i_{ox} = (1-B)i = k_o^+ \cdot \bar{c}_m \cdot \exp\left(\frac{\alpha_o \varepsilon}{RT/F}\right) - k_o^- \cdot \bar{c}_o \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \varepsilon\right)$$

$$0 \leq B \leq 1$$

Mit den Austauschstromdichten

$$(60a) \quad i_{o,r} = k_r^+ \cdot \bar{c}_r \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r \varepsilon_o}{RT/F}\right) = k_r^- \cdot \bar{c}_m \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \varepsilon_o\right)$$

$$(60b) \quad i_{o,o} = k_o^+ \cdot \bar{c}_m \cdot \exp\left(\frac{\alpha_o \varepsilon_o}{RT/F}\right) = k_o^- \cdot \bar{c}_o \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \varepsilon_o\right)$$

erhält man die folgenden drei äquivalenten Ausdrücke für die SSK:

$$\begin{aligned} (61) \quad i &= i_{o,r} \left[\exp\left(\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right) \right] + \\ &+ i_{o,o} \left[\exp\left(\frac{\alpha_o \eta}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) \right] = \\ &= i_{o,r} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right) \times \\ &\times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{RT/F}\right) + \frac{i_{o,o}}{i_{o,r}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_o - \alpha_r}{RT/F} \eta\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha_o + \alpha_r}{RT/F} \eta\right) \right] \right\} = \\ &= -i_{o,o} \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) \times \\ &\times \left\{ 1 - \exp\left(\frac{\eta}{RT/F}\right) + \frac{i_{o,r}}{i_{o,o}} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_o - \alpha_r}{RT/F} \eta\right) - \exp\left(\frac{1-\alpha_o + \alpha_r}{RT/F} \eta\right) \right] \right\} \end{aligned}$$

Tafelsche Geraden bilden sich nur dann aus, wenn $\alpha_o = \alpha_r$:
bei grosser anodischer Überspannung $\eta \gg RT/F$ wird aus Gl.(61)

$$(61a) \quad i = (i_{o,o} + i_{o,r}) \exp\left(\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right) \quad \eta \gg RT/F$$

und bei grosser kathodischer Überspannung $-\eta \gg RT/F$ wird aus Gl.(61)

$$(61b) \quad i = - (i_{o,o} + i_{o,r}) \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) \quad -\eta \gg RT/F$$

In diesem Fall kann aus den experimentellen Tafelschen Geraden nur die Summe der oxidationsseitigen und der reduktionsseitigen Austauschstromdichten erschlossen werden.

Wird bei weiterhin eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht die eine der Austauschstromdichten gegenüber der anderen vernachlässigbar klein, so läuft die Elektrodenbruttoreaktion nur noch über eine geschwindigkeitsbestimmende

Durchtrittsreaktion.

Aus der ersten Form der Gl.(61) ist unmittelbar abzulesen, dass für $i_{o,r} \ll i_{o,o}$

$$(62) \quad i = i_{o,o} \left[\exp\left(\frac{\alpha_o \eta}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) \right]$$

und für $i_{o,o} \ll i_{o,r}$

$$(63) \quad i = i_{o,r} \left[\exp\left(\frac{\alpha_r \eta}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right) \right]$$

folgt. Dies ist aber der bekannte Ansatz für die SSK eines Mechanismus mit nur einer geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion (5). Die Unterscheidung der Begriffe "oxidationsseitig" und "reduktionsseitig" ist nunmehr überflüssig. Die SSK nach Gl.(62) oder Gl.(63) findet man bei vor- oder nachgelagertem eingestellten Disproportionierungsgleichgewicht, also bei den Mechanismen Gl.(48a) oder Gl.(48a').

Zwischen den hier diskutierten Grenzformen der Mechanismen einer Redoxelektrode mit zwei ausgetauschten Elektronen lassen sich Übergänge finden. Dazu fasst man das Disproportionierungsgleichgewicht nicht mehr entweder als vollständig gehemmt oder als vollständig eingestellt auf, sondern führt eine im Vergleich zum elektrochemischen Umsatz veränderliche Reaktions- und Diffusionshemmung bezüglich der Substanz S_m ein. In diesem allgemeinsten Fall ist die Gesamtstromdichte i wieder

$$(64) \quad i = i_{ox} + i_{red} = (1-\beta)i + \beta i, \quad 0 \leq \beta \leq 1$$

und die Stromdichten i_{ox} und i_{red} sind auszudrücken durch

$$(65a) \quad i_{red} = \beta i = k_r^+ \cdot c_r \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r \varepsilon}{RT/F}\right) - k_r^- \cdot c_m \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \varepsilon\right)$$

$$(65b) \quad i_{ox} = (1-\beta)i = k_o^+ \cdot c_m \cdot \exp\left(\frac{\alpha_o \varepsilon}{RT/F}\right) - k_o^- \cdot c_o \cdot \exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \varepsilon\right)$$

Da aber im Gegensatz zu Gl.(59a,b) die Substanz S_m nicht in ihrer Gleichgewichtskonzentration $\bar{c}_m$ an der Elektrodenober-

fläche sondern in der stationären Konzentration c_m vorkommt, muss - genau wie in der Ableitung der Gl.(52) - $c_m/\bar{c}_m$ eliminiert werden. Dabei bleibt aber der Stromaufteilungsfaktor β , der nach den Voraussetzungen der SSK Gl.(52) dort $\beta=1/2$ war, in der Formel der SSK stehen. Daher muss durch eine weitere Gleichung der Stromaufteilungsfaktor β eliminiert werden. Im stationären Zustand ist die Differenz der über die oxidationsseitige und über die reduktionsseitige Reaktion fließenden Stromdichten gleich der Geschwindigkeit des Transports $\dot{q}$ der Substanz S_m zur Elektrodenoberfläche oder von der Elektrodenoberfläche ins Lösungsinnere, ausgedrückt im Stromdichtemass. Dieser Transport wird hervorgerufen durch Diffusion und Einstellung des Disproportionierungsgleichgewichtes:

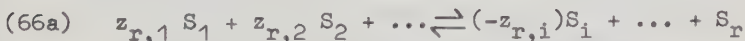
$$(65c) \quad i_{ox} - i_{red} = i(1-2\beta) = \dot{q}(c_m, \bar{c}_m)$$

Mit der üblichen Definition der Austauschstromdichten Gl. (60a,b), der Überspannung $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ und einem speziellen Ansatz für $\dot{q}(c_m, \bar{c}_m)$ muss dann versucht werden, aus Gl.(64) und Gl.(65a,b,c) die Gleichung der SSK zu gewinnen.

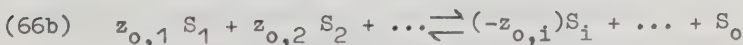
5.1.3 Elektrochemische Reaktionsordnungen

Nach K.J.Vetter (5) sind die experimentell auffindbaren elektrochemischen Reaktionsordnungen z_j ein wertvolles Hilfsmittel zur Aufklärung eines elektrochemischen Reaktionsmechanismus.

Es bilde sich die in die Durchtrittsreaktion in anodischer Richtung eintretende Substanz S_r über ein vorgelagertes eingestelltes Gleichgewicht



und die in kathodischer Richtung in die Durchtrittsreaktion eintretende Substanz S_0 über ein vorgelagertes Gleichgewicht



Bleiben die Gleichgewichte unabhängig von der Stromdichte stets eingestellt, so können die in die Gleichung für die

SSK einzusetzenden Konzentrationen c_r und c_o nach dem Massenwirkungsgesetz geschrieben werden:

$$(67a) \quad c_r = K_r \prod c_j^{z_{r,j}}$$

$$(67b) \quad c_o = K_o \prod c_j^{z_{o,j}}$$

Damit sind die anodischen elektrochemischen Reaktionsordnungen $z_{r,j}$ und die kathodischen elektrochemischen Reaktionsordnungen $z_{o,j}$ für die Stoffe S_j definiert als die stöchiometrischen Umsatzzahlen der vorgelagerten Gleichgewichte. Sie sind daher kleine rationale Zahlen wie 0, $\pm 1/2$, ± 1 , $\pm 3/2$, ± 2 , selten höher.

K.J.Vetter (5) gibt als Bestimmungsmethoden für die z_j an: Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Durchtrittsstromdichten i_+ bzw. i_- bei Potentialen ϵ , wo die Gegenreaktion bereits zu vernachlässigen ist, Gl.(68a,b):

$$(68a) \quad \left(\frac{\partial \lg i_+}{\partial \lg c_k} \right)_{j \neq k, \epsilon} = \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_k} \right)_{j \neq k, \epsilon} = z_{r,k}; \quad \eta \gg RT/F$$

$$(68b) \quad \left(\frac{\partial \lg |i_-|}{\partial \lg c_k} \right)_{j \neq k, \epsilon} = \left(\frac{\partial \lg |i|}{\partial \lg c_k} \right)_{j \neq k, \epsilon} = z_{o,k}; \quad -\eta \gg RT/F$$

und die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte i_o , Gl.(69a,b):

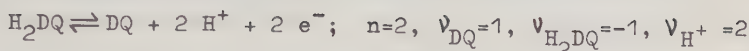
$$\left. \begin{aligned} (69a) \quad \left(\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg c_k} \right)_{j \neq k} &= z_{r,k} + \frac{\alpha}{n} \cdot \nu_k \\ (69b) \quad \left(\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg c_k} \right)_{j \neq k} &= z_{o,k} - \frac{1-\alpha}{n} \cdot \nu_k \end{aligned} \right\} z_{o,k} - z_{r,k} = \frac{\nu_k}{n}$$

für die Durchtrittswertigkeit $z = 1$.

ν_k und n bedeuten den stöchiometrischen Faktor des in seiner Konzentration variierten Stoffes S_k aus der Elektrodenbruttoreaktion mit der Zahl n der ausgetauschten Elektronen.

Wendet man die Beziehungen Gl.(69a,b) auf die beiden Durchtrittsreaktionen der Durochinon/Durohydrochinon (DQ/H_2DQ) -

Redoxelektrode



an, so erhält man (7):

aus den Austauschstromdichten $i_{\text{o},\text{o}}$ der oxidationsseitigen Durchtrittsreaktion

$$(70\text{a}) \quad \frac{\partial \lg i_{\text{o},\text{o}}}{\partial \lg c_{\text{DQ}}} = z_{\text{m},\text{DQ}}^{\text{o}} + \frac{\alpha_{\text{o}}}{2} = z_{\text{o},\text{DQ}} - \frac{1-\alpha_{\text{o}}}{2}$$

$$(70\text{b}) \quad \frac{\partial \lg i_{\text{o},\text{o}}}{\partial \lg c_{\text{H}_2\text{DQ}}} = z_{\text{m},\text{H}_2\text{DQ}}^{\text{o}} - \frac{\alpha_{\text{o}}}{2} = z_{\text{o},\text{H}_2\text{DQ}} + \frac{1-\alpha_{\text{o}}}{2}$$

$$(70\text{c}) \quad \frac{\partial \lg i_{\text{o},\text{o}}}{\partial \lg c_{\text{H}^+}} = z_{\text{m},\text{H}^+}^{\text{o}} + \alpha_{\text{o}} = z_{\text{o},\text{H}^+} - (1-\alpha_{\text{o}})$$

und aus den Austauschstromdichten $i_{\text{o},\text{r}}$ der reduktionsseitigen Durchtrittsreaktion

$$(71\text{a}) \quad \frac{\partial \lg i_{\text{o},\text{r}}}{\partial \lg c_{\text{nQ}}} = z_{\text{r},\text{DQ}} + \frac{\alpha_{\text{r}}}{2} = z_{\text{m},\text{DQ}}^{\text{r}} - \frac{1-\alpha_{\text{r}}}{2}$$

$$(71\text{b}) \quad \frac{\partial \lg i_{\text{o},\text{r}}}{\partial \lg c_{\text{H}_2\text{DQ}}} = z_{\text{r},\text{H}_2\text{DQ}} - \frac{\alpha_{\text{r}}}{2} = z_{\text{m},\text{H}_2\text{DQ}}^{\text{r}} + \frac{1-\alpha_{\text{r}}}{2}$$

$$(71\text{c}) \quad \frac{\partial \lg i_{\text{o},\text{r}}}{\partial \lg c_{\text{H}^+}} = z_{\text{r},\text{H}^+} + \alpha_{\text{r}} = z_{\text{m},\text{H}^+}^{\text{r}} - (1-\alpha_{\text{r}})$$

Es bedeuten:

$z_{\text{m},\text{k}}^{\text{o}}$: anodische Reaktionsordnung des Stoffes S_{k} in der oxidationsseitigen Durchtrittsreaktion

$z_{\text{o},\text{k}}$: kathodische Reaktionsordnung des Stoffes S_{k} in der oxidationsseitigen Durchtrittsreaktion

$z_{\text{r},\text{k}}$: anodische Reaktionsordnung des Stoffes S_{k} in der reduktionsseitigen Durchtrittsreaktion

$z_{\text{m},\text{k}}^{\text{r}}$: kathodische Reaktionsordnung des Stoffes S_{k} in der reduktionsseitigen Durchtrittsreaktion

Zur Kinetik tragen die $z_{\text{m},\text{k}}^{\text{o}}$ und $z_{\text{m},\text{k}}^{\text{r}}$ neben den $z_{\text{o},\text{k}}$ und $z_{\text{r},\text{k}}$ nichts Neues bei, da sie aus $z_{\text{o},\text{k}}$ und $z_{\text{r},\text{k}}$ mit den Daten der Elektrodenbruttoreaktion berechnet werden können.

5.2 Ausführung der elektrodenkinetischen Messungen

5.2.1 Messzelle

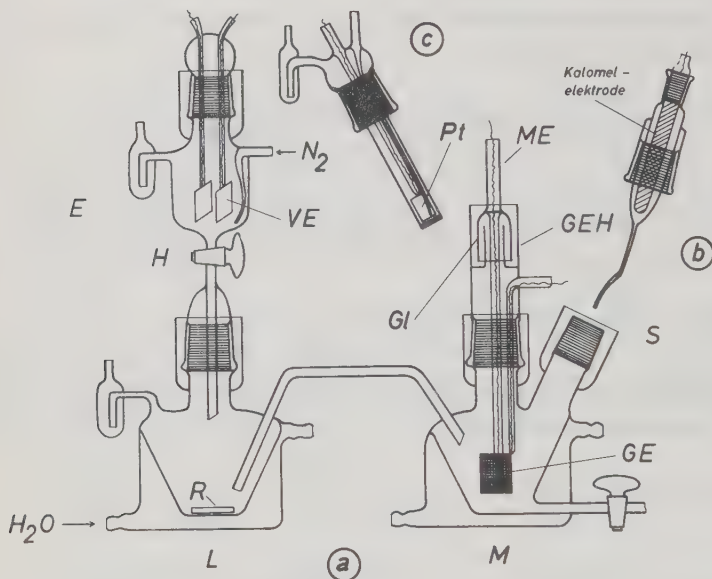


Abb.16 Messzelle(a), Bezugselektrode(b),Gegenelektrode(c)

Die Messzelle Abb.16a besteht aus zwei thermostatisierbaren Glasgefässen L und M, die durch ein Rohr verbunden sind. Alle Normalschliffkerne sind mit einem Glasmantel umgeben, der mit Wasser oder Quecksilber gefüllt werden kann. So werden die Schliffe gegen den Einbruch von Luftsauerstoff ausreichend abgedichtet, ohne dass die Apparatur durch Fett verschmutzt zu werden braucht.

Im Entlüftungsgefäss E wird der Puffer mit vorgesättigtem Reinststickstoff (Fa. Messer/Griesheim, O_2 -Gehalt < 5 ppm) oder mit nachgereinigtem Wasserstoff (Fa. Linde, für Gaschromatographie) vom gelösten Sauerstoff befreit. Die beiden grossflächigen Platinelektroden VE dienen einer reinigenden Vorelektrolyse des Puffers im Wasserstoffstrom. H ist ein Teflonhahn. Das Lösegefäss L nimmt die Substanzeinwaage auf.

L kann wahlweise mit trockenem oder vorgesättigtem Stickstoff gespült werden. Die Probe wird unter Magnetührung (teflonummanteltes Rührstäbchen R) in L aufgelöst und dann mit Stickstoffüberdruck in das Messgefäß M gedrückt.

Das Messgefäß M enthält die Elektrodenanordnung. Die Messelektrode ME besteht aus einem Glasrohr, an dessen einem Ende ein Golddraht von 2mm Durchmesser und einer Länge von etwa 2cm (99,999% Au der Fa.Heraeus) zentriert befestigt ist. Dazu wurde der Golddraht mit einem Stück Platindraht verschweisst, das in das Glasrohr eingeschmolzen wurde. Eine Glaswulst wurde bis über die Schweisstelle gezogen und deckt die Platinoberfläche vollständig ab. Effekte, die auf einen unzureichenden Randschluss zurückgeführt werden müssten, wurden nicht beobachtet. Die Messelektrode rotiert mit 900 Umdrehungen/min in der Achse der zylinderförmigen Platinnetzgegenelektrode GE. Die Glocke Gl. der Messelektrode dichtet die Elektrodendurchführung im Gegenelektrodenhalter GEH ab. Sie läuft in dem mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Rundboden am Kopf von GEH. Als Rührführung dienen zwei in die untere und obere Kreisfläche eines durchbohrten Plexiglaszylinders eingepasste Kugellager, durch die eine Messinghülse als Achse gesteckt ist. Auf der Oberfläche dieser Hülse sitzen drei im Anpressdruck veränderliche Kohlekontakte. Der in ein Neusilberrohr eingekittete Glasschaft der Messelektrode wird in die Hülse eingeführt. Er wird von sechs Zentrierschrauben gehalten, die auch die leitende Verbindung zu den Kohlekontakten herstellen. Von der Platinverbindung der Goldmesselektrode wird im Inneren des Glasschaftes der Elektrode eine Kupferleitung zum Neusilberrohr gelegt.

Der Schliff S der Messzelle M nimmt die Bezugselektrode (Abb. 16b), eine 3,5 normale Kalomelelektrode in Wasser (3,5NCE) der Bauform 9825 von Schott/Mainz, auf. Die Bezugselektrode steckt in einem mit Elektrolytlösung gefüllten Glasrohr, das zu einer engen Sonde, der Luggin-Kapillare, ausgezogen ist. Die Spitze der Lugginkapillare liegt zwischen Messelektrode und Gegenelektrode in einem Abstand a vor der Messelektrode des Radius r . In diesem zylindersymmetrischen Fall kann der bei der Aufnahme der SSK mitgemessene Spannungsabfall $\eta \Omega$ aus der Stromdichte i , der spezifischen Leitfähigkeit κ des

Puffers und der Geometrie der Elektrodenanordnung berechnet werden (49).

$$(72) \quad \eta_a = 1 \cdot \frac{r}{x} \cdot \ln \frac{r+a}{r}$$

Die Grösse des an der Grenzfläche Bezugsselektrode/Lösung auftretenden Diffusionspotentials wurde bereits ausführlich diskutiert (3.2.1).

Die Messzelle kann durch ein Gaseinleitungsrohr und einen Gasauslass der bei E gezeigten Art entlüftet werden. Beide sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeichnet. Ein Thermostat pumpt Wasser von 25,0° C durch die Mäntel der Gefässe L und M. Zur Ausführung einer Messung werden etwa 75 ml Lösung benötigt.

Zur elektrochemischen Herstellung der Semichinonlösungen (4.2.4) wird eine Messzelle verwendet, die nur in wenigen Punkten von M abweicht. An der Stelle der Zuleitung aus L sitzt ein dritter Schliff NS 29 analog S, in dem die durch eine G4-Fritte F vom Arbeitselektrodenraum abgetrennte Gegenelektrode Abb.16c steckt. Diese Gegenelektrode kann unabhängig vom übrigen Teil der Apparatur mit Lösung beschickt und entlüftet werden.

Die Arbeitselektrode, ein parallel zum Gefässboden ausgerichtetes ebenes Platinblech von 10 cm² beidseitiger Oberfläche, befindet sich an der Stelle der zylindrischen Platinnetzelektrode. Das Arbeitselektrodenpotential wird von der Bezugsselektrode Abb.16b kontrolliert. Das Rührstäbchen R liegt in M. Die Goldmesselektrode ist überflüssig, dafür taucht eine polarographische Tropfelektrode zu analytischen Zwecken in die Lösung.

5.2.2 Schaltung

Ein Wenig-Potentiostat TR (Ausgangsspannung ± 15 V, maximaler Ausgangsstrom -0,3 bis +1 A) ist die Stromquelle für die Messung der stationären SSK. Die Spannung zwischen Mess- und Bezugsselektrode wird von einem Potentiometer vorgegeben und schrittweise verändert. Der Strom stellt sich entsprechend den zu messenden Eigenschaften der Redoxelektrode ein. Ein dem Elektrolysestrom proportionaler Spannungsabfall an einem

Messwiderstand im Stromkreis wird einem Verstärker (Knick 4L) zugeführt, dessen Ausgangsstrom von dem einen Kanal eines Zweikanalschreibers (Siemens T-28 T7) aufgezeichnet wird. Der andere Kanal des Schreibers nimmt die ebenfalls von einem Verstärker Knick 4L umgeformte ist-Spannung zwischen Mess- und Bezugselektrode auf. Die Verstärker sind wegen ihres hohen Eingangswiderstandes von $>10^{10}$ Ohm besonders gut zur belastungsfreien Messung an hohen Objektwiderständen geeignet. Der Elektrolysestrom I wird gemessen. Mit der geometrischen Oberfläche der Messelektrode wird die Stromdichte i errechnet. Lässt man in Abb.11 die Stromkreise des Integrierers und des Polarographen fort, so bleibt das Prinzipschaltbild des Stromkreises für die elektrodenkinetische Messung.

5.2.3 Substanzen

Die Herstellung und Reinigung der Substanzen DQ und H_2DQ wurden bereits in 3.2.2 beschrieben. Als Lösungsmittel wurden Methanol für Chromatographie (Merck) und tridestilliertes Wasser verwendet. Leitsalze und Puffersubstanzen wurden als analysenreine Chemikalien ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Ergänzend muss angemerkt werden, dass eine ausreichende Reproduzierbarkeit der elektrodenkinetischen Messungen erst mit einem H_2DQ erreicht wurde, das wie in 3.2.2 angegeben hergestellt und gereinigt worden war. H_2DQ , das aus DQ durch Reduktion mit Natriumdithionit in Benzol/Wasser gewonnen wurde, erwies sich trotz Sublimation als ungeeignet.

5.2.4 Pufferlösungen

Herstellung und pH^+ - Messung wurden analog 3.2.3 ausgeführt. Die Ionenstärke der Puffer beträgt stets $I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 0,5$ m. Zusammensetzung, pH^+ - Wert und spezifische Leitfähigkeit* sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Pufferlösung	pH ⁺	$\kappa/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(0,05\text{m}), \text{NaOH}(0,06\text{m}), \text{KCl}(0,34\text{m})$	10,30	0,0184
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(0,05\text{m}), \text{HCl}(0,0376\text{m}), \text{KCl}(0,4\text{m})$	8,85	0,0213
$\text{KH}_2\text{PO}_4(0,05\text{m}), \text{Na}_2\text{HPO}_4(0,05\text{m}), \text{KCl}(0,3\text{m})$	7,75	0,0164
$\text{KH}_2\text{PO}_4(0,05\text{m}), \text{Na}_2\text{HPO}_4(0,01\text{m}),$ $\text{NaCl}(0,42\text{m})$	6,60	0,0179
$\text{CH}_3\text{COOH}(0,1\text{m}), \text{CH}_3\text{COONa}(0,1\text{m}), \text{KCl}(0,4\text{m})$	5,47	0,0215
$\text{CH}_3\text{COOH}(0,1\text{m}), \text{CH}_3\text{COONa}(0,01\text{m}),$ $\text{KCl}(0,49\text{m})$	4,33	0,0232
$\text{CH}_3\text{COOH}(0,25\text{m}), \text{KCl}(0,5\text{m})$	3,11	0,0242
$\text{HCl}(0,01\text{m}), \text{KCl}(0,49\text{m})$	2,15	0,0237
$\text{HCl}(0,1\text{m}), \text{KCl}(0,4\text{m})$	1,22	0,030
$\text{HCl}(1\text{m})$ Ionenstärke I = 1m	0,1	0,0972

5.2.5 Messvorgang

Die Messzelle Abb.16a wurde vor jeder Messung mit Chromschwefelsäure und tridestilliertem Wasser gereinigt und sorgfältig getrocknet. Die trockenen, im lichtgeschützten Exsiccator aufbewahrten Redoxkomponenten wurden in das Gefäß L eingewogen. Eine abgemessene Puffermenge wurde in E eingefüllt und 2 Stunden mit N_2 gespült. Inzwischen war die Luft aus den Teilen M und L der Apparatur durch trockenen N_2 verdrängt worden. Der entlüftete Puffer wurde dann in das Lösegefäß L getropft. Die Probe konnte so unter völligem Ausschluss von Luftsauerstoff (Oxidationsempfindlichkeit des H_2DQ in alkalischer Lösung) zur gewünschten Konzentration aufgelöst werden.

Eine elektrochemische Reinigungsmethode hat sich für die Goldelektrode empirisch als günstig herausgebildet: die Messelektrode wurde 5 Minuten mit $1\text{mA}/\text{cm}^2$ anodisch in einer Mischung aus gleichen Teilen konz. HNO_3 und tridest. H_2O polarisiert, dann 5 Minuten kathodisch mit $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ in vorelektrolysierter 1n H_2SO_4 . Die bei der kathodischen Polarisation benutzte Platingenelektrode wurde zuvor anodisch in HNO_3

gereinigt. Die Messelektrode wurde anschliessend mit H_2O und $MeOH$ gespült und dann sofort in die leere Messzelle M eingesetzt. Eine solcherart vorbehandelte Messelektrode gab bei einer systematischen Untersuchung im Puffer $pH^+ = 1,22$ höhere Austauschstromdichten des DQ/H_2DQ -Redoxsystems als eine nicht vorbehandelte oder nur in HNO_3 getauchte Goldelektrode. Da eine 24-stündige Vorelektrolyse des Puffers an blanken Pt-Elektroden im nachgereinigten Wasserstoffstrom die gemessenen SSK nicht mehr veränderte, konnte im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die Vorelektrolyse verzichtet werden. Nachdem der beim Einsetzen der frisch vorbehandelten Messelektrode und Bezugselektrode eingedrungene Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt worden war, wurde die Untersuchungslösung in die Messzelle gedrückt. Beginnend am Gleichgewichtspotential ε_0 wurde die stationäre SSK zuerst bei $\varepsilon < \varepsilon_0$ bis zum kathodischen Diffusionsgrenzstrom gemessen, anschliessend ohne Unterbrechung bis $\varepsilon = \varepsilon_0$ zurückgemessen, und schliesslich wurde sie bei $\varepsilon > \varepsilon_0$ bis zum anodischen Diffusionsgrenzstrom und zurück in Richtung auf das Gleichgewichtspotential verfolgt.

Im sauren Medium $pH^+ < 7$ erhält man innerhalb der erreichten Reproduzierbarkeit die gleiche SSK, wenn man zuerst in Richtung steigender anodischer Ströme misst. Im alkalischen Medium wird nur der mit der kathodischen Polarisation beginnende Zyklus für sinnvoll erachtet.

Das Gleichgewichtspotential wurde vor und nach der Polarisation mit einem mV-Meter (Knick pH 26) gemessen (Abb.3).

Die SSK wurde punktweise durch Vorgabe des Elektrodenpotentials potentiostatisch aufgenommen. Grundsätzlich können Strom und Spannung sehr viel genauer gemessen werden, als es auf Grund der erreichbaren Reproduzierbarkeit von etwa $\pm 10mV$ im Tafel-Bereich der SSK erforderlich wäre.

Der durch die elektrochemische Vorbehandlung der Messelektrode geschaffene Oberflächenzustand ist willkürlicher Standardzustand für alle Messungen.

5.3 Ergebnisse der elektrodenkinetischen Messungen

5.3.1 Stromdichtespannungskurven bei variabler Konzentration des Durochinons bzw. Durohydrochinons im sauren Medium $\text{pH}^+ = 1,22$. Reaktionsordnungen, Durchtrittsfaktoren, Austauschstromdichten

Zur experimentellen Ermittlung der elektrochemischen Reaktionsordnungen z_k misst man die SSK unter Konstanthaltung der

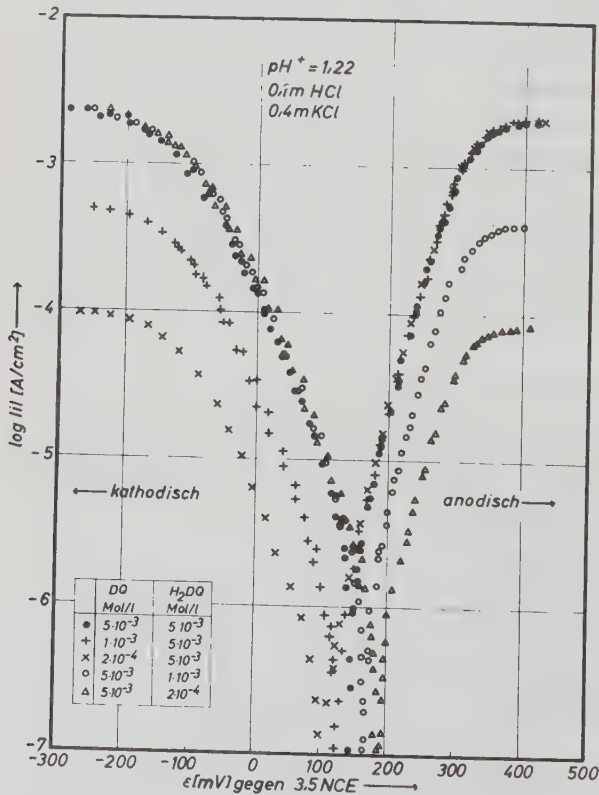


Abb.17 Gemessene Stromdichtespannungskurven der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold bei $\text{pH}^+ = 1,22$

Konzentrationen $c_{j \neq k}$ von $n-1$ Reaktionspartnern S_j bei veränderter Konzentration c_k der k -ten Substanz S_k . Das Verfahren soll für $\text{pH}^+ = 1,22$ etwas ausführlicher dargestellt werden.

Abb.17 zeigt das experimentelle Ergebnis, die stationären potentiostatischen SSK gemessen an einer rotierenden Goldstabelektrode bei $\text{pH}^+=1,22$ und 25°C . Aufgetragen ist der Logarithmus des Betrages der Stromdichte $|i|$ über dem Potential ε der Messelektrode gegen eine wässrige 3,5N Kalomelelektrode (3,5NCE). Das Potential enthält noch den ohmschen Anteil η_a , der nach Gl.(72) berechnet werden kann und bei allen Analysen der SSK eliminiert werden muss. Es wird die Vorzeichenkonvention $i < 0$, $\varepsilon < \varepsilon_0$ für kathodische Stromrichtung (Reduktion) und $i > 0$, $\varepsilon > \varepsilon_0$ für anodische Stromrichtung (Oxidation) gewählt.

Die Konzentrationsreihen sind nach dem Schema: Konzentration des Durochinons $c_{\text{DQ}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{m} = \text{konst.}$ bei der Konzentration des Durohydrochinons $c_{\text{H}_2\text{DQ}} = \text{variabel} = 5 \cdot 10^{-3} \text{m}$, 10^{-3}m und $2 \cdot 10^{-4} \text{m}$ bzw. $c_{\text{H}_2\text{DQ}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{m} = \text{konst.}$ bei $c_{\text{DQ}} = \text{variabel} = 10^{-3} \text{m}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{m}$ aufgebaut.

Die Messpunkte sind Mittelwerte aus mehreren der in 5.2.5 beschriebenen Polarisationszyklen.

Die rührabhängigen anodischen bzw. kathodischen Grenzstromdichten sind bei einer Umdrehungszahl der Messelektrode von 900/min und einer Temperatur von 25°C :

$$(73a) \quad i_{d, \text{H}_2\text{DQ}} = + 0,42 \cdot c_{\text{H}_2\text{DQ}} \quad [\text{A/cm}^2] ; \quad c_j \quad [\text{Mol/l}]$$

$$(73b) \quad i_{d, \text{DQ}} = - 0,46 \cdot c_{\text{DQ}} \quad [\text{A/cm}^2] ;$$

Der anodische Grenzstrom ist nur von der Konzentration der reduzierten Komponente abhängig und umgekehrt. Unter sonst gleichen Bedingungen hängen die Proportionalitätsfaktoren der Gl.(73a,b) nur von den Diffusionskoeffizienten des Chinons und des Hydrochinons ab (3.3.7).

Bei $c_{\text{DQ}} = \text{konst.}$ und $-\eta \gg RT/F$ sind die kathodischen SSK unabhängig von $c_{\text{H}_2\text{DQ}}$. Dagegen ist die anodische Stromdichte i_+ bei $\varepsilon = \text{konst.}$ und $\eta \gg RT/F$ proportional zu $c_{\text{H}_2\text{DQ}}$.

Daraus folgen nach Gl.(68a,b) die elektrochemischen Reaktionsordnungen des Durohydrochinons zu

$$(74a) \quad z_{0, \text{H}_2\text{DQ}} = \frac{\partial \lg |i_-|}{\partial \lg c_{\text{H}_2\text{DQ}}} = 0$$

$$(74b) \quad z_{r, H_2DQ} = \frac{\partial \lg i_+}{\partial \lg c_{H_2DQ}} = + 1$$

Bei $c_{H_2DQ} = \text{konst.}$ und $\eta \gg RT/F$ sind die anodischen SSK unabhängig von c_{DQ} . Dagegen ist die kathodische Stromdichte i_- bei $\epsilon = \text{konst.}$ und $-\eta \gg RT/F$ proportional zu c_{DQ} . Daraus folgen die elektrochemischen Reaktionsordnungen des Durochinons zu

$$(75a) \quad z_{r, DQ} = \frac{\partial \lg i_+}{\partial \lg c_{DQ}} = 0$$

$$(75b) \quad z_{o, DQ} = \frac{\partial \lg |i_-|}{\partial \lg c_{DQ}} = + 1$$

Die Durchtrittsfaktoren $1-\alpha_o$ und α_r aus $d \lg |i| / d \eta$ der kathodischen und anodischen linearen Teilstücke (Tafelsche Geraden) einer SSK ergänzen sich nicht zu 1. Dies ist nach K.J. Vetter (7) ein Kriterium für einen Mechanismus mit zwei verschiedenen nacheinander ablaufenden Durchtrittsreaktionen. Es muss also Gl.(52) zur Deutung der SSK herangezogen werden. Den oxidationsseitigen bzw. den reduktionsseitigen Durchtrittsfaktor erhält man nach Gl.(52c) bzw. Gl.(52a) am einfachsten aus dem Anstieg der kathodischen SSK bzw. aus dem Anstieg der anodischen SSK im Tafel-Bereich ($|\eta| \gg RT/F, c_o/\bar{c}_o = c_r/\bar{c}_r = 1$) der logarithmischen Auftragung Abb.17 oder sicherer unter Mitberücksichtigung des diffusionsbestimmten Teils der SSK, indem nach Gl.(53) für $c_j/\bar{c}_j = 1 - i/i_{d,j}$ gesetzt wird. Dann folgt z.B. nach Gl.(52c) und Gl.(53)

$$(76) \quad \lg \frac{i}{i_{d, DQ} - i} = \lg \left| \frac{2i_{o, o}}{i_{d, DQ}} \right| - \frac{1-\alpha_o}{59} \eta \quad (25^\circ C, -\eta \gg RT/F [\text{mV}])$$

für die Überlagerung von kathodischer Diffusions- und Durchtrittsüberspannung. Da wegen Gl.(75b) und Gl.(73b) sowohl i wie $i_{d, DQ}$ proportional zu c_{DQ} sind, müssen in der Auftragung $\lg (i/i_{d, DQ} - i)$ über η oder ϵ nach Gl.(76) alle Messpunkte der kathodischen SSK unabhängig von c_{DQ} auf einer Geraden liegen. Am Beispiel der Messpunkte aller kathodischen SSK bei $pH^+ = 1,22$ (Abb.17) wird dies in Abb.18 gezeigt. Man erhält einen unmittelbaren Eindruck von der Reproduzierbarkeit

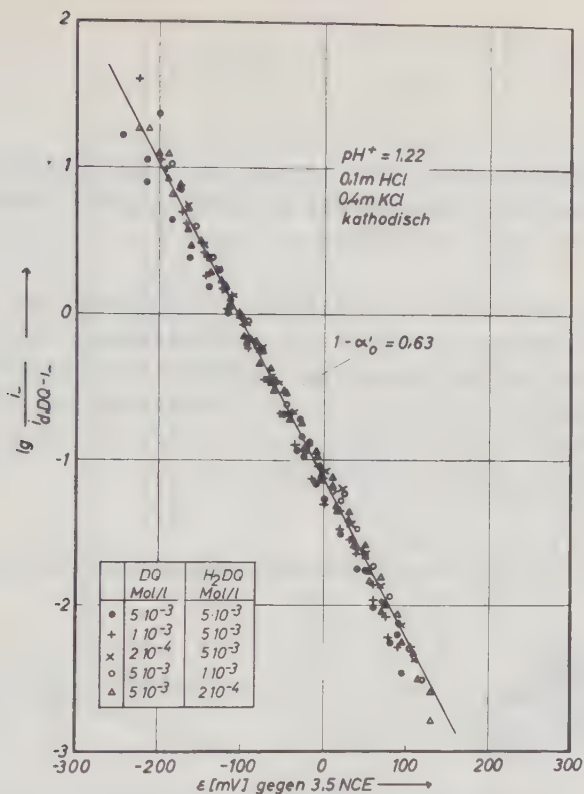


Abb.18 Elimination der Diffusionshemmung

der Messungen bei $\text{pH}^+ = 1.22$, denn Abb.18 enthält alle Messpunkte der kathodischen Messzyklen. Wegen des grossen Fehlers von $i/i_d - 1$ für $i \rightarrow i_d$ streuen die Punkte bei sehr negativen Potentialen stärker. In der Nähe der Gleichgewichtspotentiale gilt Gl.(76) nicht mehr.

Auftragungen in der Art der Abb.18 bestätigen also zugleich die in den Gl.(74a,b) und Gl.(75a,b) angegebenen elektrochemischen Reaktionsordnungen.

Bei der Messung der SSK unter veränderter H^+ -Ionenkonzentration aber konstanter Konzentration der Substanzen DQ und H_2DQ (5.3.3) zeigt es sich, dass bis $\text{pH}^+ \leq 3$ die kathodischen bzw. anodischen Tafel-Geraden recht gut einheitlich mit den oxidationsseitigen bzw. reduktionsseitigen Durchtrittsfaktoren

$$\left. \begin{array}{l} (77a) \quad 1 - \alpha'_0 = 0,63 \\ (77b) \quad \alpha'_r = 0,86 \end{array} \right\} \text{pH}^+ \leq 3$$

beschrieben werden können. Es ist $1 - \alpha'_0 + \alpha'_r \neq 1$.

Da die kinetischen Parameter bis auf die Reaktionsordnungen des Chinons und des Hydrochinons pH^+ -Abhängigkeit aufweisen, werden die für $\text{pH}^+ \leq 3$ geltenden mit einem Strich (') indiziert.

Durch Extrapolation der kathodischen Tafel-Geraden auf die Überspannung $\eta=0$ bzw. auf das Gleichgewichtspotential ϵ_0 ergeben sich die oxidationsseitigen Austauschstromdichten $i'_{0,0}$. Sie zeigen nach Gl.(70a) und Gl.(70b) Konzentrationsabhängigkeit. In Abb.19a wird bei $c_{\text{DQ}} = \text{konst} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ für $\text{pH}^+ = 1,22$ $\lg 2i'_{0,0}$ über $\lg c_{\text{H}_2\text{DQ}}$ aufgetragen.

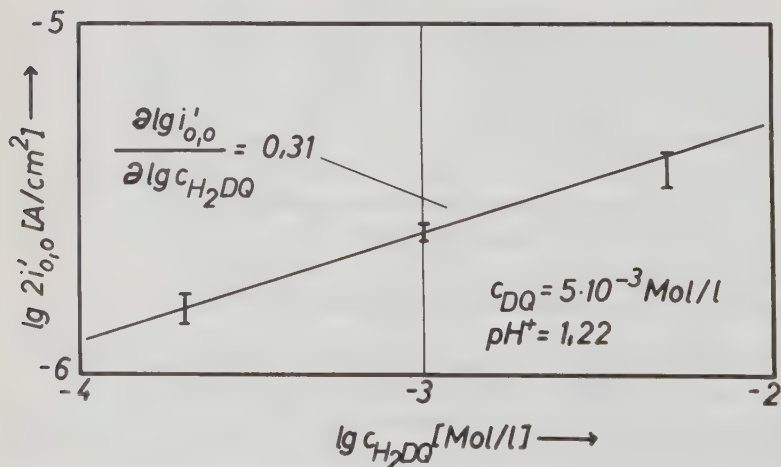


Abb.19a Abhängigkeit der Austauschstromdichte $i'_{0,0}$ von der Konzentration des Durohydrochinons. $1 - \alpha'_0 = 0,63$

Mit den Werten $z_{0,\text{H}_2\text{DQ}} = 0$ und $1 - \alpha'_0 = 0,63$ folgt

$$\frac{\partial \lg i'_{0,0}}{\partial \lg c_{\text{H}_2\text{DQ}}} = z_{0,\text{H}_2\text{DQ}} + \frac{1 - \alpha'_0}{2} = 0 + \frac{0,63}{2} = 0,315$$

in Übereinstimmung mit Gl.(70b).

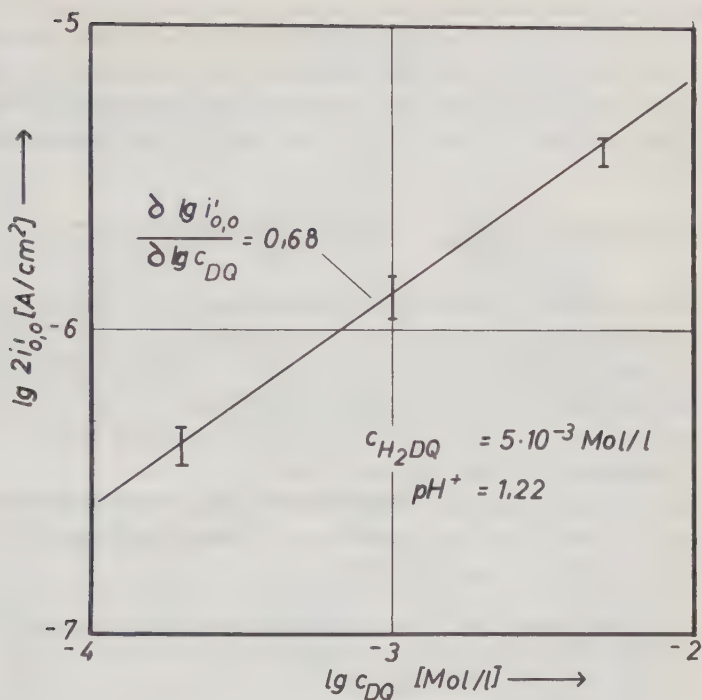


Abb.19b Abhängigkeit der Austauschstromdichte $i'_{0,0}$ von der Konzentration des Durochinons. $1-\alpha'_0 = 0,63$

In Abb.19b wird bei $c_{H_2DQ} = \text{konst.} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und $\text{pH}^+ = 1,22$ $\lg 2i'_{0,0}$ über $\lg c_{DQ}$ aufgetragen. Mit den Werten $z_{0,DQ} = 1$ und $1-\alpha'_0 = 0,63$ folgt

$$\frac{\partial \lg i'_{0,0}}{\partial \lg c_{DQ}} = z_{0,DQ} - \frac{1-\alpha'_0}{2} = 1 - \frac{0,63}{2} = 0,68$$

in Übereinstimmung mit Gl.(70a).

Damit sind Gl.(70a,b) bestätigt.

Zur Bestimmung der reduktionsseitigen Austauschstromdichten $i'_{0,r}$ bei $\text{pH}^+ = 1,22$ erweist sich die Extrapolation der sehr steilen anodischen SSK auf das Gleichgewichtspotential ε_0 als ungünstig. Der Vergleich zwischen gemessener und berechneter SSK lehrt, dass mit Austauschstromdichten $i'_{0,r}$, die

nach folgendem Verfahren erhalten werden, die beste Übereinstimmung erzielt wird:

Der Durchtrittswiderstand R_D nach Gl.(55) ist eine experimentelle Grösse (6). Bei Überlagerung von Diffusions- und Durchtrittshemmung ergibt er sich aus dem gemessenen Polarisationswiderstand $R_p = (\partial \eta / \partial i)_{\eta=0}$ und dem Diffusionswiderstand R_d (5) zu

$$(78) \quad R_D = R_p - R_d = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} - \frac{RT}{2F} \sum \left| \frac{v_j}{i_{d,j}} \right| = \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{2i'_{o,o}} + \frac{1}{2i'_{o,r}} \right)$$

v_j sind die stöchiometrischen Umsatzzahlen der Stoffe der Elektrodenbruttoreaktion. Im vorliegenden Fall ist $R_d \ll R_p$. Da $i'_{o,o}$ durch Extrapolation der kathodischen Tafel-Geraden gut bekannt ist, kann $i'_{o,r}$ nach Gl.(78) aus R_p und $i'_{o,o}$ berechnet werden. R_p findet man durch Anlegen der Tangente an die experimentelle SSK im Punkt $\eta = 0$.

Auf diese Weise sind die reduktionsseitigen Austauschstromdichten bestimmt worden, deren Konzentrationsabhängigkeit in den Abb.20a,b überprüft wird.

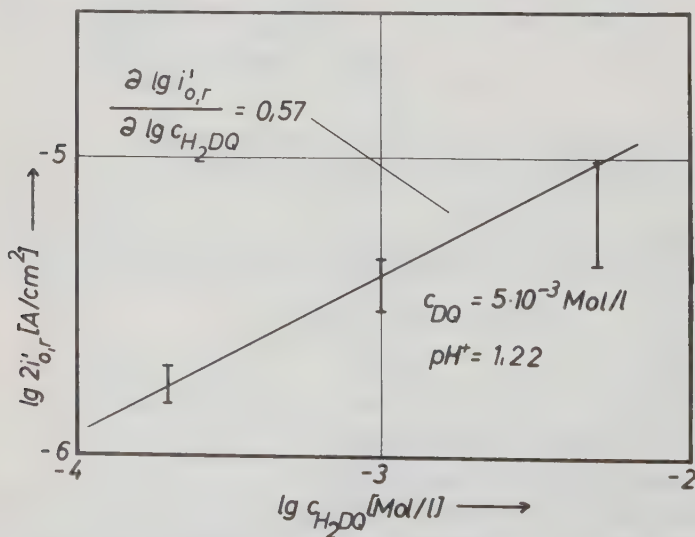


Abb.20a Abhängigkeit der Austauschstromdichte $i'_{o,r}$ von der Konzentration des Durchhydrochinons. $\alpha'_r = 0,86$

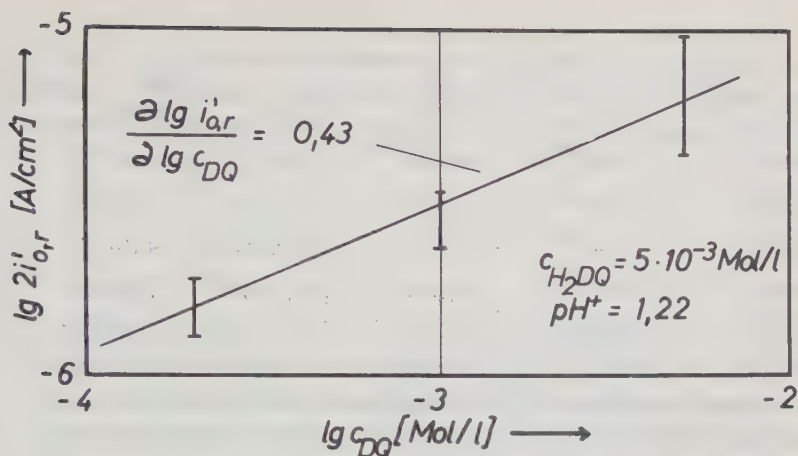


Abb.20b Abhängigkeit der Austauschstromdichte $i'_{0,r}$ von der Konzentration des Durochinons. $\alpha'_R = 0,86$

In Abb.20a wird $\lg 2i'_{0,r}$ bei $pH^*=1,22$ und $c_{DQ} = konst. = 5 \cdot 10^{-3} m$ über $\lg c_{H_2DQ}$ aufgetragen. $i'_{0,r}$ ist ungenauer als $i'_{0,0}$, da zusätzlich der Fehler des Durchtrittswiderstandes in dem von $i'_{0,r}$ enthalten ist. Das Messergebnis Abb.20a mit den Werten $z_{r,H_2DQ} = 1$ und $\alpha'_R = 0,86$ entspricht noch der Forderung der Gl.(71b):

$$\frac{\partial \lg i'_{0,r}}{\partial \lg c_{H_2DQ}} = z_{r,H_2DQ} - \frac{\alpha'_R}{2} = 1 - \frac{0,86}{2} = 0,57$$

Bessere Übereinstimmung mit Gl.(71a) weist die Abb.20b aus: $\lg 2i'_{0,r}$ ist über $\lg c_{DQ}$ bei $pH^*=1,22$ und $c_{H_2DQ} = konst. = 5 \cdot 10^{-3} m$ aufgetragen. Mit den Werten $z_{r,DQ} = 0$ und $\alpha'_R = 0,86$ ergibt sich

$$\frac{\partial \lg i'_{0,r}}{\partial \lg c_{DQ}} = z_{r,DQ} + \frac{\alpha'_R}{2} = 0 + \frac{0,86}{2} = 0,43$$

Damit sind alle Größen für die Berechnung der SSK nach Gl.(52) und Gl.(53) bekannt. Sie wird mit $1-\alpha'_0=0,63$ und $\alpha'_R=0,86$ und den ausgeglichenen Austauschstromdichten der folgenden Tabelle durchgeführt.

c_{DQ} Mol/l	c_{H_2DQ} Mol/l	$2i'_{o,o}$ A/cm ²	$2i'_{o,r}$ A/cm ²	$\frac{\partial \eta}{\partial i}/\eta=0$ Ω cm ²
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^4$
$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^3$

Austauschstromdichten und experimenteller Polarisationswiderstand der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold bei $pH^+=1,22$ und $25^\circ C$

Berechnete Kurven und gemessene Werte werden in Abb.21a für den kathodischen Teil und in Abb.21b für den anodischen Teil der SSK verglichen. Die Tafel-Geraden sind gestrichelt gezeichnet. Es besteht gute Übereinstimmung.

Zu den Abbildungen der folgenden Seite:

Abb.21a Gemessene und berechnete kathodische Stromdichtespannungskurven des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems an einer mit 900 Umdrehungen/min rotierenden Goldelektrode. $pH^+=1,22$, $25^\circ C$

Abb.21b Gemessene und berechnete anodische Stromdichtespannungskurven des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems an einer mit 900 Umdrehungen/min rotierenden Goldelektrode. $pH^+=1,22$, $25^\circ C$

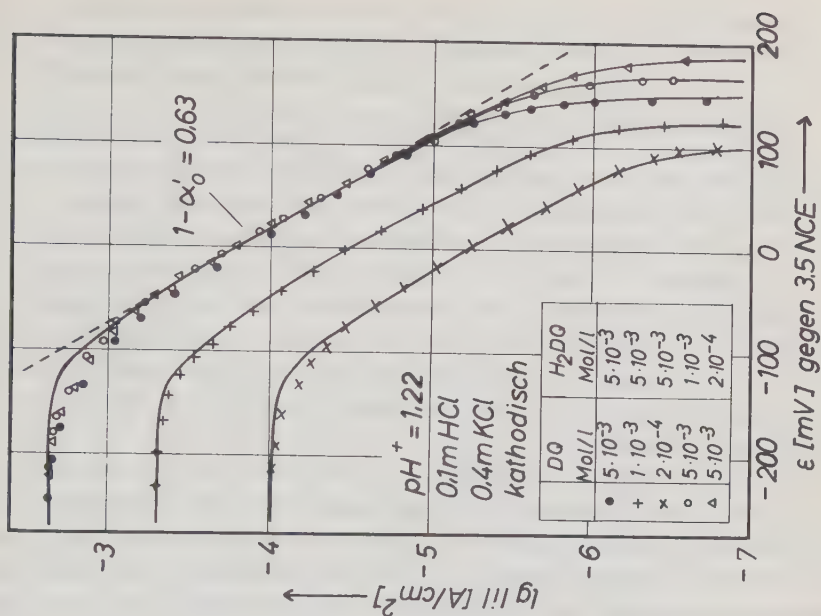


Abb. 21a

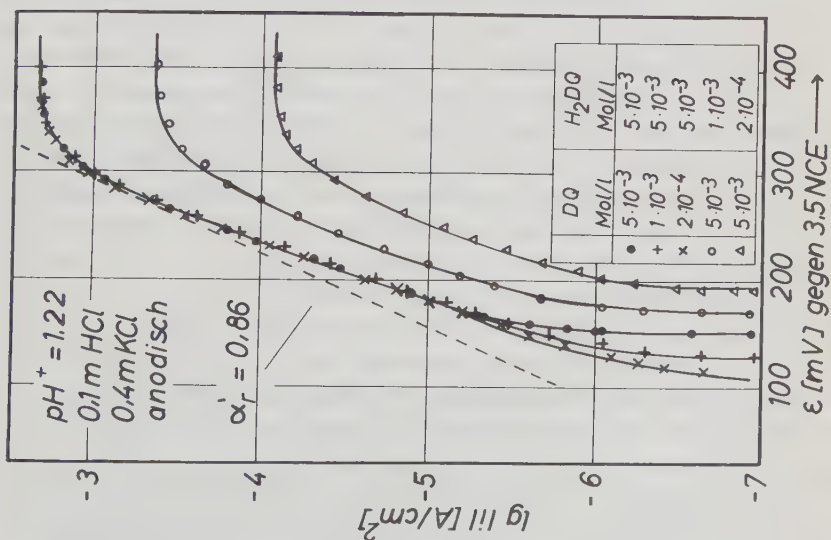


Abb. 21b

5.3.2 Stromdichtespannungskurven bei variabler Konzentration des Durochinons bzw. Durohydrochinons im alkalischen Medium $\text{pH}^+ = 8,85$. Reaktionsordnungen, Durchtrittsfaktoren, Austauschstromdichten.

Bei der Betrachtung einer im alkalischen Medium erhaltenen SSK (Abb.23a,b) fällt auf, dass der kathodische Teil eine grössere, der anodische Teil dagegen eine kleinere Steilheit besitzt als eine der im sauren Medium gemessenen SSK. Die Durchtrittsfaktoren haben also andere Werte angenommen. Sie deuten auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus beim Übergang vom sauren in den alkalischen Bereich, wie er bereits von K.J.Vetter für die Chinhydronelektrode an Platin beobachtet wurde (7).

Die Steilheit des kathodischen Teils der SSK ist bei $-\eta \gg RT/2F$ $-b_- = -d\eta/d\lg|i| < 59 \text{ mV}$. Für einen Mechanismus mit nur einer geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion (z.B.Gl.62) gilt bei 25°C dagegen stets $-b_- > 59 \text{ mV}$, denn seiner Definition nach muss der Durchtrittsfaktor α zwischen $0 < \alpha < 1$ liegen.

Der kathodische Tafel-Faktor $-b_- < 59 \text{ mV}$ weist auf die Gültigkeit der Gl.(52) in ihrer Grenzform Gl.(52d) mit $i_{o,o} \gg i_{o,r}$ hin. Der Mechanismus mit zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen und nicht eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht Gl.(48b) dürfte also auch für das Reaktionsgeschehen im alkalischen Medium wenigstens eine gute Näherung sein. Gl.(61) für zwei verschiedene nacheinander ablaufende Durchtrittsreaktionen bei eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht kann die gemessene Steilheit der kathodischen SSK nicht erklären.

Die Folgen der Relation $i_{o,o} \gg i_{o,r}$ sind:

1. anodische - Gl.(52a) - und kathodische Tafel-Gerade - Gl.(52d) - schneiden sich am Gleichgewichtspotential ε_o in einem Punkt, der reduktionsseitigen Austauschstromdichte $2i_{o,r}$. Beide liefern nur den reduktionsseitigen Durchtrittsfaktor α_r .

2. Die experimentelle Ermittlung der oxidationsseitigen Austauschstromdichte $i_{o,o}$ und des oxidationsseitigen Durchtrittsfaktors α_o aus der bei $-\eta \gg RT/F \cdot \ln(i_{o,o}/i_{o,r})$ zu erwartenden zweiten kathodischen Tafel-Geraden wird erschwert, wenn nicht

sogar unmöglich gemacht, durch das Einsetzen der kathodischen Diffusionshemmung. Darauf hat auch Hurd (50) hingewiesen. Ein solcher Fall liegt bei $\text{pH}^+=8,85$ vor.

Annähernd richtige Werte von α_0 und $i_{0,0}$ müssen durch Probieren gefunden werden, wenn es nicht gelingt, die Diffusionshemmung zu verringern. (Bei einer rotierenden Scheibenelektrode bedeutet die Erhöhung des Diffusionsgrenzstromes um einen Faktor 10 die Steigerung der Umdrehungszahl um den Faktor 100. Es müsste hier also eine rotierende Elektrode mit wenigstens 10^5 Umdrehungen/min eingesetzt werden, um den benötigten Effekt zu erzielen.)

Misst man die SSK bei $\text{pH}^+=8,85$ punktweise entsprechend dem in 5.2.5 beschriebenen Polarisationszyklus, so beobachtet man im kathodischen Teil der SSK eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Beim Überschreiten einer anodischen Überspannung von etwa $\eta > 100 \text{ mV}$ stellt sich dagegen der Stationärwert des Stromes nicht wie bisher in 1-2 min ein, sondern in einer mit η zunehmend längeren Zeit. Misst man (quasistationär) so, dass nach je 5 min Wartezeit zur Einstellung des Stromes der vorgegebene Überspannungswert um 50 mV erhöht wird, erhält man die Messpunkte der anodischen SSK Abb.23b. Diese Stromwerte weisen also 5 min nach Vorgabe des Überspannungswertes im allgemeinen noch eine Zeitabhängigkeit auf. Trotzdem wird der Strom nach 5 min abgelesen und dann die Überspannung erneut um 50 mV erhöht, usw. Nach einer Polarisation bis zum anodischen Grenzstrom findet man an der gleichen Messelektrode weder im anodischen noch im kathodischen Teil der SSK die ursprünglichen Stromwerte. Die Austauschstromdichte der $\text{DQ}/\text{H}_2\text{DQ}$ -Redoxelektrode bei $\text{pH}^+=8,85$ ist an einer mit $\eta > 100 \text{ mV}$ im gleichen System vorpolarisierten Goldelektrode um etwa die Hälfte kleiner als an einer elektrolytisch gereinigten (5.2.5) oder kathodisch im gleichen System vorpolarisierten Goldelektrode. Dieser Effekt tritt mit wachsendem pH^+ -Wert verstärkt in Erscheinung. Dehnt man den Polarisationszyklus jedoch nur bis zu anodischen Überspannungen $\eta < 100 \text{ mV}$ aus, bleibt die Reproduzierbarkeit aller Messwerte $\eta < 100 \text{ mV}$ zufriedenstellend. Dieses Verhalten deutet auf eine irreversible Veränderung des Oberflächenzustandes der Messelektrode bei anodischen Überspannungen $\eta > 100 \text{ mV}$. Demnach sind alle in 5.1.2 angeführten

Gleichungen $i = i(\eta)$ ungeeignet zur Interpretation der Messwerte bei $\eta > 100$ mV, denn die Voraussetzung für diese Gleichungen ist immer die Konstanz des Oberflächenzustandes der Messelektrode.

Der Berechnung der SSK werden daher nur solche elektrodenkinetischen Parameter zugrunde gelegt, die bei Überspannungen $\eta < 100$ mV ermittelt werden können.

Die Grenzstromdichten sind rührabhängig. Die anodische Grenzstromdichte ist nur von der Konzentration c_{H_2DQ} des Durohydrochinons abhängig, die kathodische nur von der Konzentration c_{DQ} des Durochinons. Bei einer Umdrehungszahl der Messelektrode von 900/min und 25°C werden die gleichen Beziehungen Gl. (73a,b) wie im sauren Medium (5.3.1) gefunden. Die Grenzstromdichten sind also pH^+ -unabhängig. Die Berechnung des Grenzstrombereiches nach Gl.(53) im Rahmen der Gesamtstromspannungskurve Abb.23a,b zeigt, dass es sich um Diffusionsgrenzstromdichten handelt. An einer rotierenden Platinscheibenelektrode (3.3.7) war die kathodische Grenzstromdichte im alkalischen Medium eindeutig als diffusionsbestimmt identifiziert worden. Aus den experimentellen SSK lässt sich ablesen, dass bei $-\eta \gg RT/2F$ und $c_{DQ} = \text{konst.}$ die kathodische SSK unabhängig von c_{H_2DQ} ist. Die anodische Stromdichte i_+ ist bei $\eta \gg RT/F$ und $\epsilon = \text{konst.}$ proportional zu c_{H_2DQ} auch bei Überspannungen $\eta > 100$ mV, also auch im quasistationär gemessenen Teil der anodischen SSK. Daraus folgen nach Gl.(68a,b) die elektrochemischen Reaktionsordnungen des Durohydrochinons zu

$$(79a) \quad z_{o,H_2DQ} = \frac{\partial \lg |i_-|}{\partial \lg c_{H_2DQ}} = 0$$

$$(79b) \quad z_{r,H_2DQ} = \frac{\partial \lg i_+}{\partial \lg c_{H_2DQ}} = 1$$

Bei $c_{H_2DQ} = \text{konst.}$ und $\eta \gg RT/F$ sind die anodischen SSK unabhängig von c_{DQ} . Die kathodische Stromdichte i_- ist bei $\epsilon = \text{konst.}$ und $-\eta \gg RT/2F$ proportional zu c_{DQ} . Daraus folgen die elektrochemischen Reaktionsordnungen des Durochinons zu

$$(80a) \quad z_{r,DQ} = \frac{\partial \lg i_+}{\partial \lg c_{DQ}} = 0$$

$$(80b) \quad z_{o,DQ} = \frac{\partial \lg |i|}{\partial \lg c_{DQ}} = 1$$

Die elektrochemischen Reaktionsordnungen des Durochinons und des Durohydrochinons sind also im sauren und alkalischen Medium gleich.

Zur Bestimmung der reduktionsseitigen Austauschstromdichten $i_{o,r}$ und des reduktionsseitigen Durchtrittsfaktors α_r wird nicht die Extrapolation der durch die Änderung des Elektrodenzustandes unzuverlässigen anodischen Teilstromdichten auf das Gleichgewichtspotential ϵ_o herangezogen. Vielmehr kann mit den gut reproduzierbaren Polarisationswiderständen R_p (gemessen an einer Elektrode, die nur bis $\eta < 100$ mV polarisiert worden war) wegen $i_{o,o} \gg i_{o,r}$ mit ausreichender Näherung entsprechend Gl.(78) gesetzt werden

$$R_D = R_p - R_d = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} - \frac{RT}{2F} \sum \frac{|v_j|}{|i_{d,j}|} \approx \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{2i_{o,r}}$$

Trägt man die so gemessenen reduktionsseitigen Austauschstromdichten $\lg 2i_{o,r}$ bei $c_{DQ} = \text{konst.} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und $\text{pH}^+ = 8,85$ über $\lg c_{H_2DQ}$ auf (Abb.22a), so findet man nach Gl.(71b)

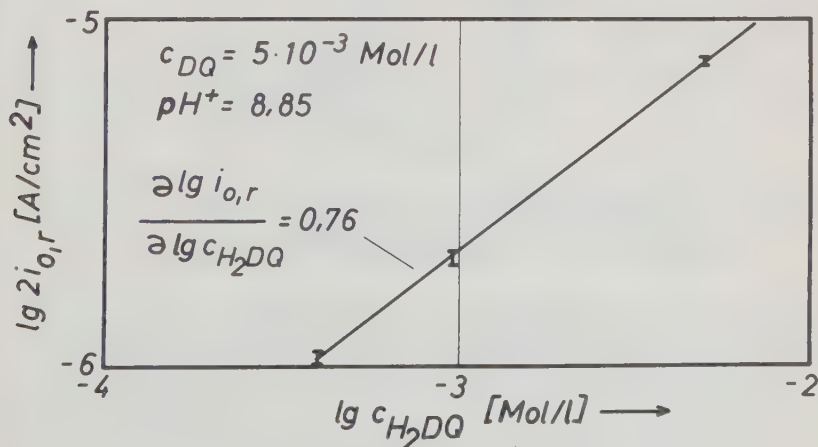


Abb.22a Abhängigkeit der Austauschstromdichte $i_{o,r}$ von der Konzentration des Durohydrochinons. $\alpha_r = 0,48$

$$\frac{\partial \lg i_{o,r}}{\partial \lg c_{H_2DQ}} = z_{r,H_2DQ} - \frac{\alpha_r}{2} = 0,76$$

Wegen $z_{r,H_2DQ} = 1$ folgt $\alpha_r = 0,48$.

Ein solcher Wert α_r ist konsistent mit $z_{r,DQ} = 0$ und der Forderung der Gl.(71a), die gleichzeitig mit Gl.(71b) erfüllt sein muss:

$$\frac{\partial \lg i_{o,r}}{\partial \lg c_{DQ}} = z_{r,DQ} + \frac{\alpha_r}{2} = 0 + \frac{0,48}{2} = 0,24$$

Dies wird in Abb.22b für $c_{H_2DQ} = \text{konst.} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und $\text{pH}^+ = 8,85$ gezeigt. $\lg 2i_{o,r}$ ist über $\lg c_{DQ}$ aufgetragen.

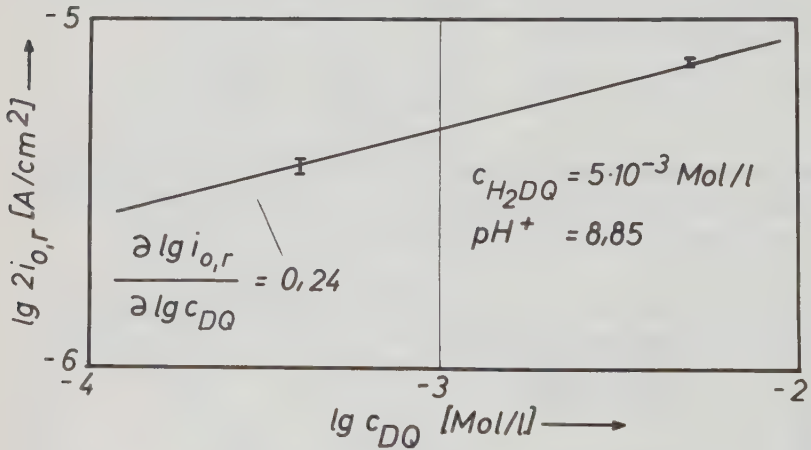


Abb.22b Abhängigkeit der Austauschstromdichte $i_{o,r}$ von der Konzentration des Durochinons. $\alpha_r = 0,48$

Die Elimination der kathodischen Diffusionsüberspannung mit Hilfe der Gl.(76) ist nicht genau genug zur Ermittlung der zweiten kathodischen Tafel-Geraden Gl.(52c). Daher können die oxidationsseitigen Parameter $i_{o,o}$ und α_o nur abgeschätzt werden. Für die Berechnung der SSK nach Gl.(52) wird gewählt $\alpha_o = 0,31$ und $2i_{o,o} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ bei $c_{DQ} = c_{H_2DQ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Für die übrigen Konzentrationen werden die oxidationsseiti-

gen Austauschstromdichten $i_{o,o}$ nach Gl.(70a,b) mit $z_{o,DQ} = 1$ und $z_{o,H_2DQ} = 0$ berechnet.

Die Berechnung der SSK nach Gl.(52) und Gl.(53) bei $pH^+ = 8,85$ (Abb.23a,b) wird mit den Austauschstromdichten der folgenden Tabelle ausgeführt.

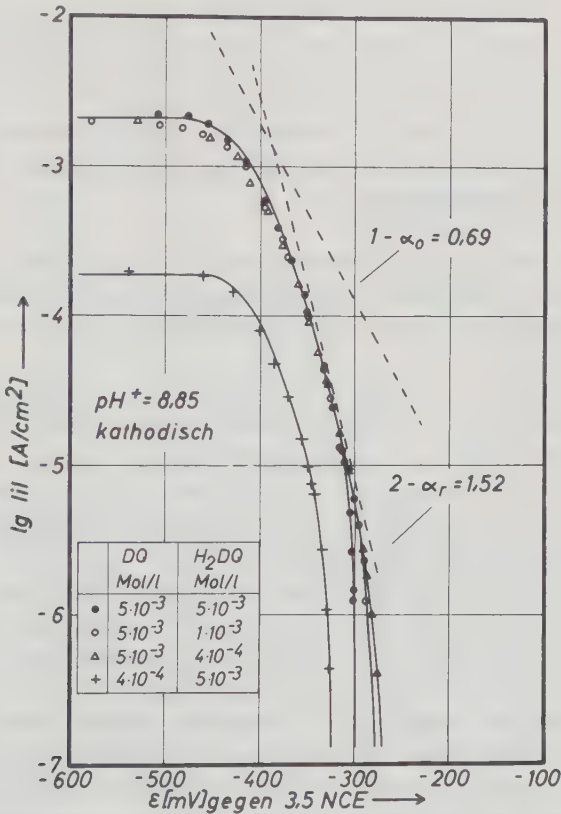


Abb.23a Gemessene und berechnete kathodische Stromdichte-Spannungskurven des Durochin/Durohydrochinon-Redoxsystems an einer mit 900 Umdrehungen/min rotierenden Goldelektrode. $pH^+ = 8,85$, 25°C .

Die letzte Spalte der Tabelle enthält den experimentellen Polarisationswiderstand R_p , aus dem nach Gl.(78) unter Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes, aber unter Vernachlässigung des Anteils der oxidationsseitigen Austauschstromdichte die

reduktionsseitige berechnet wurde:

c_{DQ} Mol/l	c_{H_2DQ} Mol/l	$i_{o,o}$ A/cm ²	$i_{o,r}$ A/cm ²	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0}$ Ωcm ²
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^4$
$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^3$

Austauschstromdichten und experimenteller Polarisationswiderstand der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold bei $pH^+=8,85$ und $25^\circ C$

In Abb.23a werden die gemessenen kathodischen SSK mit den nach Gl.(52) berechneten verglichen. Die beiden kathodischen Tafel-Geraden sind gestrichelt gezeichnet. Die Übereinstimmung ist gut.

Abb.23b zeigt den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten anodischen SSK. Bis zu Überspannungen $\eta < 100$ mV herrscht befriedigende Übereinstimmung. Bei höheren Überspannungen sind die gemessenen Stromdichten stets kleiner als die nach Gl.(52) berechneten, bis bei $\eta > 500$ mV der konzentrationsrichtige Diffusionsgrenzstrom erreicht wird.

Dieses Verhalten wird mit einer Inhibition der elektrochemischen Durohydrochinonoxidation durch ein Folgeprodukt der Methanoloxidation, die zu einem sehr geringen Anteil der Hydrochinonoxidation parallel läuft, gedeutet.

Dass Methanol im alkalischen und sauren Medium an blankem Platin mit beträchtlichen Stromdichten bei Potentialen $\epsilon > 600$ mV gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung oxidiert werden kann, ist wohl bekannt. (Siehe die zusammenfassende Darstellung bei Vielstich (3)). Im sauren Medium passivieren Cl^- -Ionen in einer Konzentration $> 10^{-3} m$ die Platinelektrode praktisch vollständig gegenüber der Methanoloxidation (18). Die Höhe der potentiostatisch mit zeitlich dreiecksförmig verändertem Elektrodenpotential gemessenen Strompeaks bei der anodischen Oxidation des Methanols an blankem Platin ist von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängig. Sie wächst mit zunehmender Änderungsgeschwindigkeit (51).

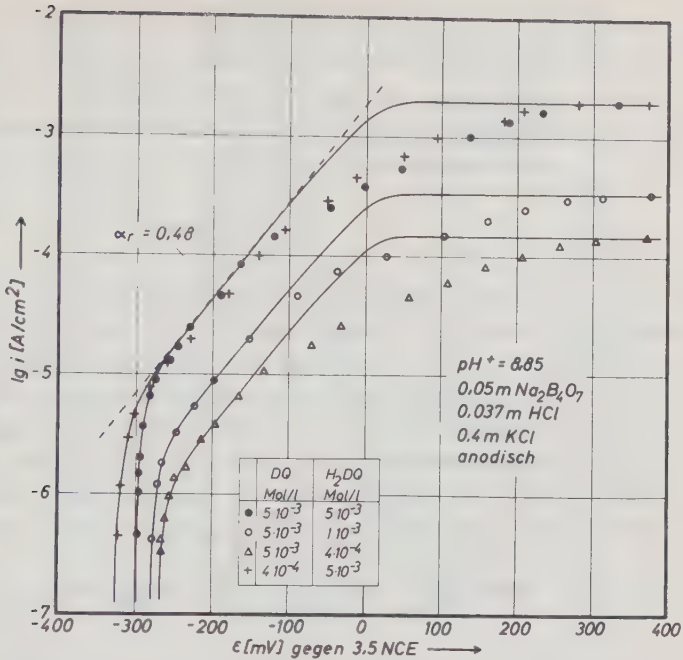


Abb.23b Gemessene und berechnete anodische Stromdichte-spannungskurven des Durochinon/Durohydrochinon-Redox-systems an einer mit 900 Umdrehungen/min rotierenden Goldelektrode. $\text{pH}^* = 8,85$, 25°C .

Wegen der in wässrigen Elektrolyten erst bei einem Potential von 1,25 V gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung einsetzenden Sauerstoffbelegung der Goldelektrode (3) wird im sauren Medium keine Methanoloxidation an Goldelektroden gefunden (19), im alkalischen Medium ist der auf eine mögliche Methanoloxidation entfallende Teilstrom zu vernachlässigen (52). Dies wird durch eigene Messungen im redoxsystemfreien Grundelektrolyten voll bestätigt.

In Abb.24 ist eine vergleichende Messung der Grundstromspannungskurven im Puffer $\text{pH}^* = 8,85$ dargestellt. Mit jeweils gleicher Änderungsgeschwindigkeit $\text{dU/dt} = 0,15 \text{ V/min}$ des dreiecksförmigen Potentialsweeps wurden zwischen -600 mV und +400 mV gegen 3,5NCE die potentiostatischen SSK an einer blanken Platinelektrode und an einer Goldelektrode, die in HNO_3 vor-

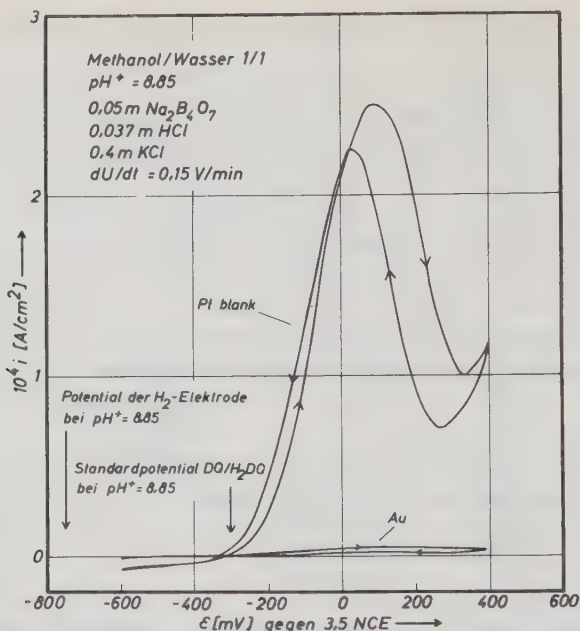


Abb.24 Stromdichtespannungskurven an einer blanken Platin- und an einer Goldelektrode (jeweils 900 Umdrehungen/min) im Puffer $\text{pH}^+ = 8,85$, Methanol/Wasser 1/1, 25°C .

polarisiert worden war (5.2.5), aufgenommen. Startpunkt für die Messungen war das Standardpotential der $\text{DQ/H}_2\text{DQ}$ -Redoxelektrode bei $\text{pH}^+ = 8,85$: $E'_0 = -300 \text{ mV}$ gegen 3,5NCE. Das Potential der Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung beträgt -775 mV gegen 3,5NCE.

Der Oxidationsstrom an der blanken Platinelektrode übertrifft beim Peakpotential $\epsilon_p \approx 100 \text{ mV}$ den an der Goldelektrode um zwei Zehnerpotenzen. Eine Platinelektrode wäre also hier zur Messung der anodischen SSK der $\text{DQ/H}_2\text{DQ}$ -Redoxelektrode völlig ungeeignet. Die Stromdichte an der Goldelektrode ist mit maximal $4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ bei 100 mV gegenüber der Stromdichte der anodischen H_2DQ -Oxidation mit minimal $6 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ beim gleichen Potential als Reststromeffekt zu vernachlässigen. Trotzdem wird gerade im Potentialbereich des äusserst schwach ausgebildeten Oxidationspeaks an Gold (und des stark ausgebildeten

Oxidationspeaks an blankem Platin) bei der anodischen Oxidation des H_2DQ ein Zurückbleiben der Stromdichte hinter der nach Gl.(52) berechneten beobachtet (Abb.23b).

Man kann die experimentell erhaltene Stromdichte i' der Durohydrochinonoxidation darstellen durch

$$(81) \quad i' = \frac{i}{a(\epsilon)}$$

wobei $a(\epsilon)$ ein Faktor ist, der nur vom Elektrodenpotential, nicht aber von den Konzentrationen c_{DQ} und c_{H_2DQ} abhängt. i ist die nach Gl.(52) mit den oben genannten elektrodokinetischen Parametern berechnete Stromdichte.

Die Gesamtfläche der Messelektrode werde mit f bezeichnet. Dann ist f/a der Flächenanteil, an dem die H_2DQ -Oxidation mit der Stromdichte i abläuft. Der Anteil der Oberfläche, der für die H_2DQ -Oxidation gesperrt ist, wird demnach ausgedrückt durch

$$(82) \quad \theta = \frac{f-f/a}{f} = 1 - 1/a(\epsilon) = 1 - \frac{i'}{i} \quad 0 \leq \theta \leq 1$$

θ kann also als Bedeckungsgrad einer die H_2DQ -Oxidation blockierenden Substanz verstanden werden.

Wird θ aus Abb.23b berechnet und über dem Potential ϵ aufgetragen, erhält man Abb.25. Der Vergleich mit Abb.24 lehrt, dass θ gerade die Form des Oxidationsstromes am blanken Platin bzw. angenähert die des sehr kleinen Oxidationsstromes am Gold imitiert. Durch die Unabhängigkeit der Grösse θ von den Konzentrationen c_{DQ} und c_{H_2DQ} wird wahrscheinlich gemacht, dass die Abweichung der experimentellen SSK von der nach Gl.(52) nicht auf eine spezifische Eigenschaft der Kinetik der DQ/H_2DQ -Redoxelektrode, sondern auf den störenden Einfluss einer mit sehr geringer Teilstromdichte am Gold ablaufenden Methanoloxidation zurückzuführen ist. Die Übereinstimmung in der Lage der Grösse $\theta(\epsilon)$ und des Oxidationspeaks bezüglich der Potentialachse deutet darauf hin, dass ein Folgeprodukt der Methanoloxidation die blockierende Substanz ist. Die Art der inhibierenden Substanz kann nicht angegeben werden. Der Zusatz der chemisch beständigen Oxidationsprodukte Formaldehyd und Ameisensäure bis zu etwa $10^{-3}M$ ist ohne Einfluss auf die

anodische SSK. Der Effekt erinnert an die Inhibition der anodischen Wasserstoffoxidation an Platin (53).

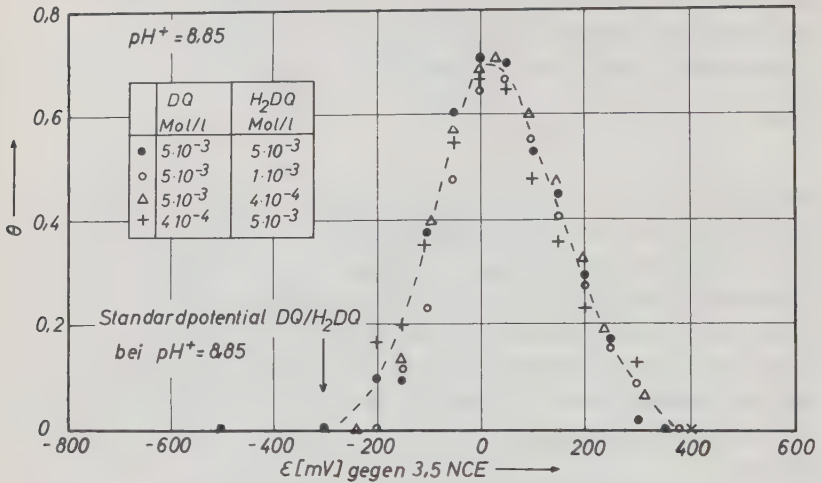


Abb.25 Abhängigkeit der Grösse i_0 vom Potential der Gold-elektrode bei der anodischen Oxidation des Durohydrochinons - Gl.(82) - . $pH^+ = 8,85$, 25°C .

5.3.3 Stromdichtespannungskurven bei variabler H^+ -Ionenkonzentration. Elektrochemische Reaktionsordnungen der H^+ -Ionen.

Um die Rolle der H^+ -Ionen im Reaktionsmechanismus der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode aufzuklären, werden anodische und kathodische SSK bei konstanter Konzentration des Durochinons und des Durohydrochinons $c_{DQ} = c_{H_2DQ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ in den Puffern der Tabelle 5.2.4 aufgenommen. Die Abhängigkeit der Austauschstromdichten $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$, die durch eine Analyse der gemessenen SSK nach Gl.(52) gefunden werden (siehe 5.3.1 und 5.3.2) und deren Richtigkeit durch den Vergleich zwischen gemessener und berechneter SSK im Rahmen der erreichten Reproduzierbarkeit bestätigt werden muss, liefert nach Gl.(70c) und Gl.(71c) die elektrochemischen Reaktionsordnungen z_{o,H^+} und z_{r,H^+} der H^+ -Ionen.

Die Anwendung der Gl.(70c) und Gl.(71c) hat die Konstanz der Durchtrittsfaktoren zur Voraussetzung. Da im sauren und im

alkalischen Medium stark verschiedene Durchtrittsfaktoren gemessen werden, muss die Bestimmung der elektrochemischen Reaktionsordnungen der H^+ -Ionen in zwei Schritten durchgeführt werden: zum einen für den Bereich $0 < pH^+ < 3$, zum anderen für den Bereich $pH^+ > 7$. Das Übergangsgebiet verlangt eine gesonderte Behandlung.

Auch innerhalb dieser beiden pH^+ -Gebiete beobachtet man noch eine geringe Veränderung der Durchtrittsfaktoren: im sauren Bereich wird der kathodische Tafel-Faktor $b_- = d\eta/d\lg|i|$ mit sinkendem pH^+ dem Betrag nach etwas grösser, das gleiche gilt im alkalischen Bereich für den anodischen Tafel-Faktor $b_+ = d\eta/d\lg i$ mit steigendem pH^+ . Dies wird jedoch als Effekt zweiter Ordnung neben der starken Änderung der b -Faktoren beim Übergang vom sauren in das alkalische Gebiet vernachlässigt. Alle zum sauren Gebiet gehörenden elektrodenkinetischen Parameter werden mit einem Strich (') markiert.

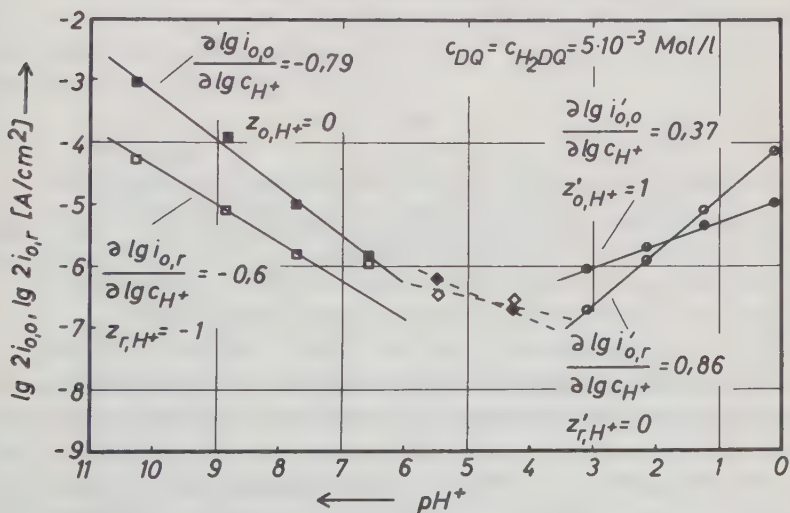


Abb.26 Abhängigkeit der Austauschstromdichten der Durochinon-Durohydrochinon-Redoxelektrode vom pH^+ an einer Goldelektrode

In Abb.26 werden die oxidationsseitigen und die reduktionsseitigen Austauschstromdichten über dem pH^+ der Lösung aufgetragen. Es ist immer $c_{DQ} = c_{H_2DQ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Nach Gl.(70c) gilt für $\text{pH}^+ \leq 3$

$$\frac{\partial \lg i'_{o,o}}{\partial \lg c_{H^+}} = z'_{o,H^+} - (1-\alpha'_o) = 0,37$$

Daraus folgt mit $1-\alpha'_o = 0,63$

$$(83a) \quad z'_{o,H^+} = 1 \quad \text{pH}^+ \leq 3$$

Bei konstantem Potential der Elektrode steigt also die Geschwindigkeit der kathodischen Reduktion des Durochinons proportional zur Konzentration der H^+ -Ionen. (Jede Aussage dieser Art ist begleitet von der Bedingung, dass für alle betrachteten SSK $|\eta| \gg RT/F$ erfüllt ist, aber noch keine Transporthemmung einsetzt.)

Nach Gl.(71c) gilt für $\text{pH}^+ \leq 3$

$$\frac{\partial \lg i'_{o,r}}{\partial \lg c_{H^+}} = z'_{r,H^+} + \alpha'_r = 0,86$$

Daraus folgt mit $\alpha'_r = 0,86$

$$(83b) \quad z'_{r,H^+} = 0 \quad \text{pH}^+ \leq 3$$

Die elektrochemische Oxidationsgeschwindigkeit des Durohydrochinons erweist sich bei konstantem Potential und $\text{pH}^+ \leq 3$ als unabhängig von der H^+ -Ionenkonzentration.

Im Unterschied zu den kathodischen SSK bei $\text{pH}^+ = 8,85$ und $\text{pH}^+ = 10,3$ liegt die oxidationsseitige Austauschstromdichte $i_{o,o}$ bei $\text{pH}^+ = 6,6$ noch so niedrig, dass sie durch Extrapolation der kathodischen Tafel-Geraden Gl.(52c) zusammen mit dem oxidationsseitigen Durchtrittsfaktor $1-\alpha_o$ experimentell leicht erfasst werden kann. Man findet $1-\alpha_o = 0,79$. In den kathodischen SSK bei höheren pH^+ -Werten tritt wegen $i_{o,o} \gg i_{o,r}$ praktisch nur die Tafel-Gerade Gl.(52d) auf, die von α_r abhängt und erst bei ihrem Einbiegen in die zweite kathodische Tafel-Gerade Gl.(52c) bei experimentell nicht mehr erreichbaren Stromdichten $|i| > |i_{d,DQ}|$ Abhängigkeit von $1-\alpha_o$ gewinnt. Es wird im folgenden einheitlich für alle Messungen bei $\text{pH}^+ > 6,5$ der Wert $1-\alpha_o = 0,79$ benutzt.

Für $\text{pH}^+ > 6,5$ gilt nach Gl.(70c)

$$\frac{\partial \lg i_{o,o}}{\partial \lg c_{\text{H}^+}} = z_{o,\text{H}^+} - (1-\alpha_o) = -0,79$$

Daraus folgt mit $1-\alpha_o = 0,79$

$$(84a) \quad z_{o,\text{H}^+} = 0 \quad \text{pH}^+ > 6,5$$

Die Gerade dieses Anstiegs im $\lg i_{o,o}/\text{pH}^+$ -Diagramm ist mit dem für $\text{pH}^+=8,85$ abgeschätzten Wert $i_{o,o} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ verträglich. Für die Berechnung der SSK bei $\text{pH}^+=10,3$ wird der nach Gl.(70c) zu erwartende Wert $i_{o,o} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ eingesetzt. Er ist aus der experimentellen SSK nicht mehr direkt zu erschliessen, ist jedoch nach der Berechnung der SSK mit dem Experiment vereinbar.

Die elektrochemische Reaktionsordnung $z_{o,\text{H}^+} = 0$ bedeutet, dass die elektrochemische Reduktionsgeschwindigkeit des Durochinons bei $\text{pH}^+ > 6,5$ und konstantem Potential der Elektrode unabhängig von der H^+ -Ionenkonzentration ist.

Nach Gl.(71c) gilt für $\text{pH}^+ > 7,5$

$$\frac{\partial \lg i_{o,r}}{\partial \lg c_{\text{H}^+}} = z_{r,\text{H}^+} + \alpha_r = -0,6$$

Wählt man zur einheitlichen Beschreibung der anodischen SSK bei $\text{pH}^+ > 7,5$ $\alpha_r = 0,4$, so folgt

$$(84b) \quad z_{r,\text{H}^+} = -1 \quad \text{pH}^+ > 7,5$$

Die elektrochemische Oxidationsgeschwindigkeit des Durohydrochinons ist bei $\text{pH}^+ > 7,5$ der H^+ -Ionenkonzentration umgekehrt proportional, wenn man eine Stelle konstanten Potentials betrachtet und die Nebenbedingung $\eta \gg RT/F$ für alle SSK einhält.

Nach Gl.(52) lassen sich die SSK mit den Austauschstromdichten $i'_{o,o}$ und $i'_{o,r}$ für $\text{pH}^+ \leq 3$ bzw. mit den Austauschstromdichten $i_{o,o}$ und $i_{o,r}$ für $\text{pH}^+ > 7,5$ (Abb.26) und den entsprechenden Durchtrittsfaktoren unter Berücksichtigung der Diffusionshemmung Gl.(53) berechnen. Sie sind in Abb.27a für kathodische Stromrichtung und in Abb.27b für anodische Stromrichtung

dargestellt. Es ist immer $c_{DQ} = c_{H_2DQ} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Parameter der Darstellung ist der pH^+ -Wert bzw. das Gleichgewichtspotential.

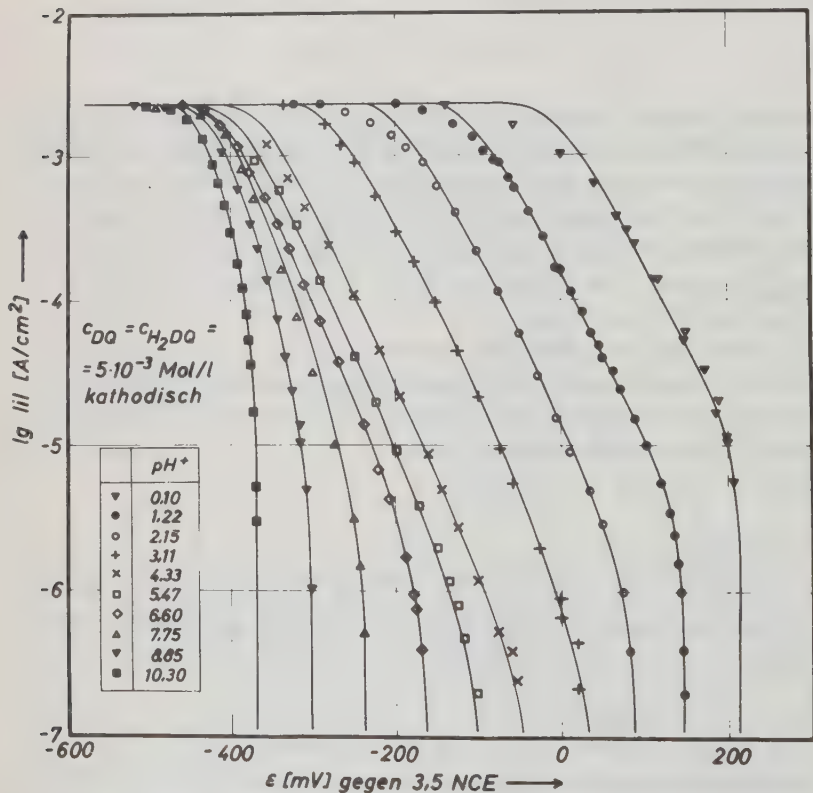


Abb.27a Gemessene und berechnete kathodische Stromdichte-Spannungskurven des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems an einer mit 900 Umdrehungen/min rotierenden Goldelektrode. pH^+ variabel, 25° C .

Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird als befriedigend angesehen. Die stärkere Abweichung bei $\text{pH}^+=0,1$ kann durch die doppelt so hohe Ionenstärke dieser Lösung bedingt sein,

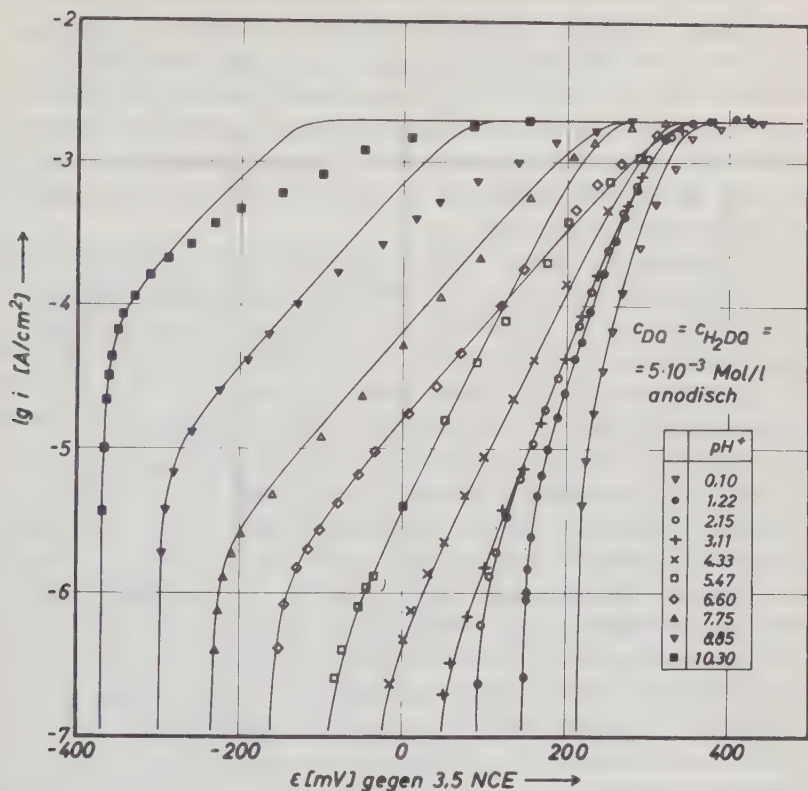


Abb.27b Gemessene und berechnete anodische Stromdichte-spannungskurven des Durochinon/Durohydrochinon-Redoxsystems an einer mit 900 Umdrehungen/min rotierenden Goldelektrode. pH^+ variabel, 25°C .

die starke Abweichung der Messpunkte für die anodische H_2DQ -oxidation im alkalischen Medium ist auf den in 5.3.2 beschriebenen Inhibitionseffekt zurückzuführen.

Bei der Berechnung der SSK im Übergangsgebiet $pH^+=4,33$ und $pH^+=5,47$ tritt eine Schwierigkeit auf. Dort sollte sich der Mechanismus I des sauren Mediums dem Mechanismus II des alkalischen Mediums (6.2) derart überlagern, dass im stationären Fall die eine Hälfte der Gesamtstromdichte durch die Summe

der oxidationsseitigen Stromdichten der Mechanismen I und II und die andere Hälfte durch die Summe der reduktionsseitigen Stromdichten der Mechanismen I und II getragen wird. Ein solcher Ansatz Gl.(56) ist in 5.1.2 gerechnet worden und führt auf Gl.(58). Die für die Berechnung nach Gl.(58) benötigten 4 Austauschstromdichten müssen durch Extrapolation der 4 Geraden des $\lg 2i_o/pH^+$ -Diagramms Abb.26 auf den entsprechenden pH^+ -Wert aufgesucht werden.

Für $pH^+=4,33$ ergibt sich: $2i_{o,o}=2,5 \cdot 10^{-8} A/cm^2$, $2i'_{o,o}=3 \cdot 10^{-7} A/cm^2$, $2i_{o,r}=10^{-8} A/cm^2$, $2i'_{o,r}=2 \cdot 10^{-8} A/cm^2$. Ausserdem sollte gelten: $1-\alpha_o = 0,79$, $1-\alpha'_o = 0,63$, $\alpha_r = 0,4$, $\alpha'_r = 0,86$. Die mit diesen Daten nach Gl.(58) berechnete SSK kann die experimentelle nicht wiedergeben. Das gleiche gilt für $pH^+=5,47$.

Daher werden die aus den experimentellen Tafel-Geraden der SSK bei $pH^+=4,33$ und $5,47$ erhaltenen Austauschstromdichten $2i''_{o,o}$ und $2i''_{o,r}$ ebenfalls in Abb.26 eingetragen. Mit diesen Austauschstromdichten und den mittleren experimentellen Durchtrittsfaktoren $1-\alpha''_o = 0,74$ und $\alpha''_r = 0,67$ ($1-\alpha''_o + \alpha''_r \neq 1$), die sich von denen der Bereiche $pH^+ > 7$ und $pH^+ < 3$ unterscheiden, werden die SSK nach Gl.(52) berechnet. Diese Kurven sind in Abb.27a,b eingetragen. Für $pH^+=4,33$ und für die kathodische SSK bei $pH^+=5,47$ ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung gut. Dagegen zeigen die anodischen Messwerte bei $pH^+=5,47$ beträchtliche Abweichungen vom berechneten Verlauf für Überspannungen $\eta > 200$ mV (Abb.27b). Das ist auch zu erwarten, denn die berechnete SSK schneidet die zu $pH^+=6,6$ gehörende Tafel-Gerade. Die Messwerte bei $pH^+=5,47$ liegen bei gleichem Potential stets unter denen des $pH^+=6,6$.

Wendet man auf die gestrichelten Geraden des $\lg 2i_o/pH^+$ -Diagramms Abb.26 die Formeln für die elektrochemischen Reaktionsordnungen an, so erhält man nach Gl.(70c)

$$\frac{\partial \lg i''_{o,o}}{\partial \lg c_{H^+}} = z''_{o,H^+} - (1-\alpha''_o) = -0,44$$

Daraus folgt mit $1-\alpha''_o = 0,74$

$$(85a) \quad z''_{o,H^+} = 0,3 \quad 7 > pH^+ > 3$$

Nach Gl.(71c) gilt

$$\frac{\partial \lg i_{o,r}''}{\partial \lg c_{H^+}} = z_{r,H^+}'' + \alpha_r'' = -0,23$$

Daraus folgt mit $\alpha_r'' = 0,67$

$$(85b) \quad z_{r,H^+}'' = -0,9 \quad 7 > pH^+ > 3$$

Damit werden in grober Näherung die gleichen elektrochemischen Reaktionsordnungen für die H^+ -Ionen gefunden wie im Gebiet $pH^+ > 7$. Die Berechtigung für diese Auswertung kann nur aus einer Begründung für die Änderung der Durchtrittsfaktoren beim Übergang vom Bereich $pH^+ > 7$ in das Gebiet $7 > pH^+ > 3$ abgeleitet werden. Da nach Ausweis der Reaktionsordnungen z_{o,H^+}'' und z_{r,H^+}'' der Mechanismus sich nicht wesentlich ändert, muss der Grund in einer reversiblen pH^+ -abhängigen Änderung des Elektrodenzustandes gesehen werden. (Ändert sich der Elektrodenzustand, so kann nicht erwartet werden, dass die Überlagerung zweier Mechanismen nach Gl.(58) die richtige Beschreibung liefert.) Worin diese Änderung besteht, ist noch unbekannt. Ein irreversibler Inhibitionseffekt der in 5.3.2 geschilderten Art ist auszuschliessen, da die experimentelle SSK beim üblichen Polarisationszyklus (5.2.5) sehr gut reproduzierbar ist. Die Konzentrationsvariation der Substanzen DQ und H_2DQ führt bei $pH^+ = 5,47$ eindeutig auf die Reaktionsordnungen

$$\left. \begin{array}{ll} z_{o,H_2DQ} = 0 & z_{r,H_2DQ} = 1 \\ z_{o,DQ} = 1 & z_{r,DQ} = 0 \end{array} \right\} pH^+ = 5,47$$

Ein katalytischer Effekt der Puffersubstanzen ist auszuschliessen, denn die SSK ist nicht von der Konzentration der Essigsäure und ihres Anions abhängig, wie die Verringerung der Konzentrationen auf die Hälfte des üblichen Wertes, nämlich auf $c(CH_3COOH) = c(CH_3COONa) = 0,05$ m gezeigt hat.

6. Diskussion: Mechanismus der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold.

6.1 Semichinongleichgewicht

Erst wenn das Durohydrochinon praktisch nur als Anion DQ^{2-} in der Lösung vorliegt, geht nach Gl.(13b) die gemessene Semichinonbildungskonstante $K(pH^+)$ in den pH^+ -unabhängigen Wert für das Gleichgewicht Gl.(9') über. Bei $pH^+ > pK_2$ konnte aber aus Gründen der schnellen Zersetzung des Durochinons bei hohen pH^+ -Werten nicht mehr gemessen werden. Daher wird ausser K als Messwert nur $K_b \cdot K_{12} = 10^{-25,4} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$ angegeben. K_{12} ist das Produkt aus 1. und 2. Dissoziationskonstante des Durohydrochinons.

Burstein (54) hat gezeigt, dass bei höheren Dielektrizitätskonstanten DK der $\lg K_b$ eine lineare Funktion der reziproken Dielektrizitätskonstante $1/DK$ des verwendeten Lösungsmittels wird. K_b steigt mit fallender DK . Für das System Durochinon/Durohydrochinon ist von Baxendale (10) spektralphotometrisch in Wasser ($DK=78$) $K_{b,W} = 1,28$ gemessen worden. Michaelis (9) findet im Lösungsmittel Pyridin(20%)/Wasser $K_{b,P} = 14$. Nach einer eigenen Messung bei 2 MHz beträgt die Dielektrizitätskonstante in diesem Medium $DK = 67$ (25°C). Da die DK des in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittelgemisches Methanol/Wasser im Gewichtsverhältnis 1/1 $DK = 56,3$ ist, kann nach (54) K_b abgeschätzt werden zu

$$K_b \approx 300 \quad (\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} \text{ 1/1, } 25^\circ\text{C})$$

Damit ergibt sich $K_{12} = 10^{-28}$ und $K_2 = K_{12}/K_1 = 10^{-28}/10^{-12,5} = 10^{-15,5} \text{ Mol/l}$. Mit dem von Baxendale (48) gemessenen Wert der 2. Dissoziationskonstante in Wasser $K_2(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ Mol/l}$ kann unter Berücksichtigung des elektrostatischen Anteils der Dissoziationsenthalpie nach der Bjerrumschen Gleichung (47) für Methanol/Wasser die 2. Dissoziationskonstante $K_2 \approx 10^{-15} \text{ Mol/l}$ abgeschätzt werden.

Die polarographisch gemessenen $K(pH^+)$ -Werte (Abb.14) liegen z.T. etwas höher, als nach der Berechnung des $K(pH^+)$ -Verlaufs aus der ESR-spektroskopischen Messung zu erwarten ist. Nach Gl.(27) bedeutet dies ein zu hohes Indexpotential. Es ist

denkbar, dass bei den polarographischen Messungen geringe Anteile anderer Überspannungsarten neben der allein vorausgesetzten Diffusionsüberspannung mitgemessen wurden.

6.2 Elektrodenkinetik

Die Mechanismen mit zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen, aber entweder nicht eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht - Gl.(52) - oder eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht - Gl.(61) - sollen bezüglich der Form ihrer stationären SSK, also vor allem bezüglich ihrer experimentellen Unterscheidbarkeit, untersucht werden. Treten gut ausgebildete Tafel-Geraden auf, schneiden sich anodische und kathodische Tafel-Gerade nicht beim Gleichgewichtspotential und (oder) ergänzen sich anodischer und kathodischer Durchtrittsfaktor nicht zu 1 (7), so liegt die Deutung durch Gl.(52) nahe. Dies ist bei der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode im sauren Medium eindeutig der Fall. Im alkalischen Medium wird eine kathodische Tafel-Gerade gefunden, deren b-Faktor $b_- = d\eta/d\lg|i|$ zwischen $59 > b_- > 29,5$ mV liegt. Ein solcher b-Faktor ist nur durch Gl.(52), nicht dagegen durch Gl.(61) zu deuten:

Ist in Gl.(61) $i_{o,o} \gg i_{o,r}$, so folgt eine Gl.(62) für nur eine Durchtrittsreaktion. Hier sind die anodischen und kathodischen b-Faktoren stets $b_+ > 59$ mV und $b_- < -59$ mV. Ausserdem sind sie wegen $\alpha + (1-\alpha) = 1$ nicht unabhängig voneinander. Für $i_{o,o} \ll i_{o,r}$ gilt das entsprechende nach Gl.(63). Also bleibt noch die Möglichkeit $i_{o,o} = i_{o,r} = i_o$ zu untersuchen. Ist ausserdem $\alpha_o = \alpha_r = \alpha$, so folgt aus Gl.(61)

$$i = 2i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{1-\alpha}{RT/F} \eta\right) \right] = 2i_o \cdot \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \right]$$

Eine solche SSK unterscheidet sich formal nicht von einem Ansatz für nur eine Durchtrittsreaktion. Wiederum ist $b_+ > 59$ mV und $b_- < -59$ mV. Die steilste kathodische Tafel-Gerade ist verknüpft mit der flachsten anodischen und umgekehrt. Übrigens erhält man dagegen aus Gl.(52) für die zufällige Übereinstimmung der oxidationsseitigen und der reduktionsseitigen Grössen $i_{o,o} = i_{o,r} = i_o$ und $\alpha_o = \alpha_r = \alpha$ einen Ausdruck,

der sich durchaus von einer Gleichung für nur eine Durchtrittsreaktion unterscheidet, nämlich

$$i = 2i_o \cdot \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)}{1 + \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)}$$

Ist $\alpha_o \neq \alpha_r$, lautet die kathodische Tafelgerade bei $-\eta \gg RT/F$ und $i_{o,o} = i_{o,r} = i_o$ nach Gl.(61)

$$i = -i_o \left[\exp\left(-\frac{1-\alpha_o}{RT/F} \eta\right) + \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right) \right]$$

Vergleicht man mit Gl.(52d)

$$i = -2i_{o,r} \cdot \exp\left(-\frac{2-\alpha_r}{RT/F} \eta\right) = -2i_{o,r} \cdot \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{1-\alpha_r}{RT/F} \eta\right)$$

so sieht man, dass für $-\eta \gg RT/F$ alle Exponentialausdrücke $> e$ werden. Ihr Produkt steigt schneller mit η als ihre Summe. In keinem Fall liegt also ein kathodischer b_- -Faktor nach Gl.(61) so, wie der experimentell im alkalischen Medium gefundene. Somit ist der Mechanismus Gl.(48b) mit zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen und nicht eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht, der zu Gl.(52) führt, die richtige Beschreibung des Reaktionsmechanismus der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold im pH^+ -Bereich $10 > pH^+ > 0$.

Unabhängig vom pH^+ -Wert werden stets die elektrochemischen Reaktionsordnungen $z_{r,DQ} = 0$, $z_{o,H_2DQ} = 0$ und $z_{o,DQ} = 1$, $z_{r,H_2DQ} = 1$ gefunden. Dieses Ergebnis spricht zusätzlich gegen die Mechanismen mit nur einer einzigen Durchtrittsreaktion und vor- oder nachgelagertem Disproportionierungsgleichgewicht Gl.(48a) oder Gl.(48a').

Für Mechanismus Gl.(48a) erhielte man bei kathodischer Stromrichtung $z_{o,DQ} = 1$ und $z_{o,H_2DQ} = 0$, denn die kathodische Teilstromdichte der Durchtrittsreaktion muss der Konzentration der oxidierten Substanz DQ proportional sein und unabhängig von der Konzentration der reduzierten Substanz H_2DQ , die in der Durchtrittsreaktion nicht vorkommt. Bei anodischer Stromrichtung ist dem Ladungsdurchtritt das eingestellte Disproportionierungsgleichgewicht vorgelagert. Die Konzentration

c_m der reduzierten Substanz S_m der Durchtrittsreaktion ist aber nach dem Massenwirkungsgesetz $c_m = K^{1/2} \cdot c_{DQ}^{1/2} \cdot c_{H_2DQ}^{1/2}$. Mit der Gl.(66a) ergeben sich die anodischen Reaktionsordnungen der Substanzen DQ bzw. H_2DQ zu $z_{r,DQ} = z_{r,H_2DQ} = 1/2$. Umgekehrt ist im Mechanismus Gl.(48a') bei kathodischer Stromrichtung dem Ladungsdurchtritt die Disproportionierungsreaktion vorgelagert. Die kathodische Teilstromdichte der Durchtrittsreaktion ist der Konzentration der Substanz S_m , der oxidierten Substanz der Durchtrittsreaktion, proportional. Also erhält man mit dem Massenwirkungsgesetz und der Gl.(66b) $z_{o,DQ} = z_{o,H_2DQ} = 1/2$. Die anodische Teilstromdichte ist allein der Konzentration der reduzierten Substanz der Durchtrittsreaktion proportional und unabhängig von der Konzentration der oxidierten Substanz DQ: $z_{r,H_2DQ} = 1$, $z_{r,DQ} = 0$.

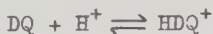
Solche Reaktionsordnungen werden bei der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold nicht gefunden.

Die Beteiligung der H^+ -Ionen in den Reaktionsschritten erhellt sich durch ihre elektrochemischen Reaktionsordnungen.

Für $pH^+ < 3$ ergibt sich bei kathodischer Stromrichtung mit $z_{o,DQ} = 1$, $z_{o,H_2DQ} = 0$, $z'_{o,H^+} = 1$ - Gl.(75b, 74a, 83a) - nach Gl.(67b) für die Konzentration der oxidierten Substanz S_o der oxidationsseitigen Durchtrittsreaktion

$$c_o = K'_o \cdot c_{DQ}^1 \cdot c_{H_2DQ}^0 \cdot c_{H^+}^1$$

Dies ist aber das Massenwirkungsgesetz für das vorgelagerte Gleichgewicht

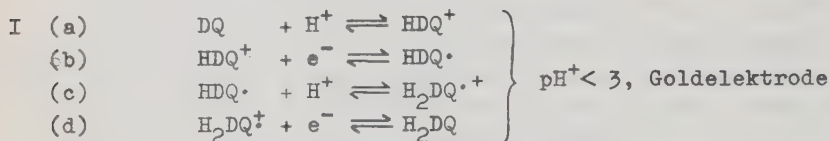


K'_o ist der reziproke Wert der Dissoziationskonstante der Säure $S_o = HDQ^+$. Aus der Messung der pH^+ -Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials der Elektrodenbruttoreaktion (Abb.3) ist zu schliessen, dass $\lg(1/K'_o) > 0$.

Andererseits erhält man bei anodischer Stromrichtung mit $z_{r,DQ} = 0$, $z_{r,H_2DQ} = 1$, $z'_{r,H^+} = 0$ - Gl.(75a, 74b, 83b) - nach Gl.(67a) für die Konzentration der reduzierten Substanz S_r der reduktionsseitigen Durchtrittsreaktion

$$c_r = K'_r \cdot c_{DQ}^0 \cdot c_{H_2DQ}^1 \cdot c_{H^+}^0$$

Die Substanz S_r ist also das Durohydrochinon selbst: $S_r = H_2DQ$. Die Substanzen einer Durchtrittsreaktion unterscheiden sich nur um ein Elektron. Der Reaktionsmechanismus der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold muss also bei $pH^+ < 3$ formuliert werden:



(b) und (d) sind die bei Stromfluss gehemmten, also geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktionen, (a) und (c) die bei jeder angewendeten Stromdichte eingestellten chemischen Gleichgewichte.

Für $pH^+ > 7$ ergibt sich bei kathodischer Stromrichtung mit $z_{O,DQ} = 1$, $z_{O,H_2DQ} = 0$, $z_{O,H^+} = 0$ - Gl.(80b,79a,84a) - nach Gl.(67b) für die Konzentration der oxidierten Substanz S_o der oxidationsseitigen Durchtrittsreaktion:

$$c_o = K_o \cdot c_{DQ}^1 \cdot c_{H_2DQ}^0 \cdot c_{H^+}^0$$

Die Substanz S_o ist also das Durochinon selbst: $S_o = DQ$.

Bei anodischer Stromrichtung erhält man mit $z_{r,DQ} = 0$, $z_{r,H_2DQ} = 1$, $z_{r,H^+} = -1$ - Gl.(80a,79b,84b) - nach Gl.(67a) für die Konzentration der reduzierten Substanz der reduktionsseitigen Durchtrittsreaktion

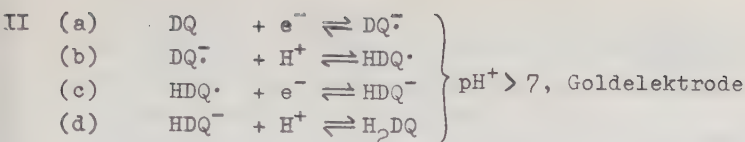
$$c_r = K_r \cdot c_{DQ}^0 \cdot c_{H_2DQ}^1 \cdot c_{H^+}^{-1}$$

Dies ist aber das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht



K_r ist die 1. Dissoziationskonstante K_1 der Durohydrochinon-dissoziation. Sie wurde polarographisch bestimmt zu $K_r = K_1 = 10^{-12,5}$ Mol/l. Es folgt: $S_r = HDQ^-$.

Der Reaktionsmechanismus der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold muss also bei $pH^+ > 7$ formuliert werden:



(a) und (c) sind die bei Stromfluss gehemmten Durchtrittsreaktionen, (b) und (d) die eingestellten chemischen Gleichgewichte. Die Mechanismen I und II unterscheiden sich in der Reihenfolge von H^+ -Ionen- und Elektronenaufnahme. Zwischenprodukt S_m ist in beiden Fällen das Durosemichinon in verschiedenen Dissoziationsstufen. Im Gegensatz zu den Dissoziationsgleichgewichten muss das Semichinongleichgewicht als nicht eingestellt angesehen werden.

Die Reaktionsfolgen I und II sind die gleichen, die K.J.Vetter für die Chinhydronelektrode an blankem Platin aufgefunden hat (7).

Führt man im Übergangsgebiet $7 > \text{pH}^+ > 3$ die Veränderung der Durchtrittsfaktoren von den Werten des alkalischen Mechanismus $1-\alpha_o$ und α_r auf die des Übergangsgebietes $1-\alpha_o''$ und α_r'' (5.3.3) auf eine reversible Änderung des Elektrodenzustandes zurück, so erhält man Reaktionsordnungen der H^+ -Ionen $z_{o, \text{H}^+}'' = 0,3$ und $z_{r, \text{H}^+}'' = -0,9$, die sehr grob denen des alkalischen Bereiches entsprechen. Danach liefere auch im Bereich $7 > \text{pH}^+ > 3$ der Mechanismus II ab. Ein Grund für die Veränderung der Durchtrittsfaktoren der Schritte II(a) und II(c) und damit für die Erhöhung der Austauschstromdichten gegenüber den aus der Extrapolation der ausgezogenen Geraden der Abb.26 auf die pH^+ -Werte 4,33 und 5,47 erhaltenen kann noch nicht angegeben werden.

Abschliessend soll eine grössenordnungsmässige Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante k der Disproportionierung des Semichinonanions DQ^- gegeben werden. In 5.1.2 ist dargelegt worden, dass der nichtelektrochemische Umsatz des Zwischenproduktes S_m durch Diffusion oder Reaktion über das Disproportionierungsgleichgewicht zu einer Veränderung der SSK gegenüber der Gl.(52) führen muss. Für die Differenz $i_{\text{ox}} - i_{\text{red}}$ (Gl.65c) ist im stationären Zustand aber gerade der Ausdruck für die Stromdichte $|i|$ zu setzen, die durch eine gehemmte homogene Reaktion der Ordnung p kontrolliert wird (55):

$$(86) \quad |i| = \frac{n_F}{\nu} \sqrt{\frac{2p}{p+1}} v_0 \cdot \bar{c}_m \cdot D \sqrt{1 + \frac{1}{p} \left(\frac{c_m}{\bar{c}_m}\right)^{p+1} - \frac{p+1}{p} \left(\frac{c_m}{\bar{c}_m}\right)}$$

Darin bedeuten

$\nu = 2$, die stöchiometrische Zahl des Stoffes $S_m = DQ^{\cdot-}$ nach
 $DQ + DQ^{2-} \xrightleftharpoons[k]{}$ $2 DQ^{\cdot-}$

$n = 2$ Elektronen für $2 DQ^{\cdot-}$

$F = 96500$ Cb

$p = 2$, die Reaktionsordnung für $\bar{v} = k \cdot c_m^2$

$v_0 = k \cdot \bar{c}_m^2$, die Austauschgeschwindigkeit im Gleichgewicht

D : Diffusionskoeffizient der Substanz S_m

$c_m/\bar{c}_m$: Konzentrationsverhältnis des Zwischenproduktes an der Elektrodenoberfläche

Es ist zu setzen $|i| = \dot{q}$.

Für den Mechanismus mit nicht eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht Gl.(52) erhält man $c_m/\bar{c}_m$ nach Gl.(54) bis Gl.(54d) aus den elektrodenkinetischen Daten. Wählt man als Beispiel die kathodische SSK bei $pH^+ = 10,3$ (hier liegt die höchste Semichinongleichgewichtskonzentration vor), so erhält man im Bereich der steilen Tafel-Gerade (keine Diffusionshemmung) nach Gl.(54d) mit $\eta = -25$ mV bei $i = -3 \cdot 10^{-4}$ A/cm² (Abb.27a) und $\alpha_r - \alpha_o = 0,4 - 0,21 = 0,19$: $c_m/\bar{c}_m = 4$.

Die Gleichgewichtskonzentration $\bar{c}_m$ wurde bei $c_{DQ} = c_{H_2DQ} = 5 \cdot 10^{-3}$ m gemessen zu $\bar{c}_m = 1,85 \cdot 10^{-5}$ m. Damit gibt Gl.(86) ungefähr $\dot{q} \approx 0,2 \cdot v_0^{1/2}$.

Nimmt man nun an, dass man experimentell eine SSK noch als der Form Gl.(52) folgend erkennen würde, wenn $\dot{q} = i_{ox} - i_{red} < 0,21$ (i ist ein Messwert der SSK), dann kann man eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante k ausrechnen:

$$\dot{q} = 0,2 \cdot v_0^{1/2} < 0,2 \cdot i = 0,2 \cdot 3 \cdot 10^{-4} [A/cm^2]$$

$$\text{oder} \quad k < 3 \cdot 10^8 [cm^3/Mol \cdot s]$$

Dieser Wert ist niedriger als der von Eigen (56) für die Disproportionierung des p-Benzosemichinonanions in Wasser gemessene von $k_Q = 7 \cdot 10^{10}$ cm³/Mol·s. Eine unabhängige experimentelle Bestimmung von k steht noch aus, so dass hier keine weiteren Schlüsse aus dem Vergleich dieser Geschwindigkeitskonstanten gezogen werden sollen.

Im Verlauf der anodischen Polarisation ist nach Gl.(54a) bei $\eta < 200$ mV $c_m/\bar{c}_m < 1$. Daher ist die Abweichung der Messung von Gl.(52) auf der anodischen Seite für geringer als auf der kathodischen zu erachten.

Der letzte Beweis für die Richtigkeit der Mechanismen würde durch eine unabhängige direkte Messung des Konzentrationsverlaufs des Zwischenproduktes $c_m(x)$ vor der Elektrodenoberfläche erbracht werden. Da der hier gesuchte Effekt gerade in einer Abweichung der Konzentration des Zwischenproduktes von seinem Gleichgewichtswert besteht, muss von der Messmethode grosse Genauigkeit bei höchster Empfindlichkeit verlangt werden. Durch Anwendung der ESR-Spektroskopie könnte dieses Problem noch nicht gelöst werden.

7. Zusammenfassung

Zur Vorbereitung der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Durochinon/Durohydrochinon-Redoxelektrode an Gold im gepufferten Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser im Gewichtsverhältnis 1/1 ($-\lg a_{H^+} = pH^+$) werden untersucht

1. das gleichspannungspolarographische Verhalten des Systems an einer Quecksilbertropfelektrode bei $13,2 > pH^+ > 4,5$, Ionenstärke 0,25 m, $25^\circ C$.
2. das Semichinongleichgewicht bei $pH^+ > 9$ mit Hilfe der quantitativ analytisch angewendeten Methode der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR).

Die Ergebnisse sind:

1. An der Quecksilbertropfelektrode verhält sich das Redoxsystem "reversibel": es tritt nur Diffusionshemmung auf. Das Halbstufenpotential ändert sich daher bei $pH^+ < pK_1$ um -59 mV ($25^\circ C$) pro pH^+ -Einheit, bei $pH^+ > pK_1$ um $-29,5 \text{ mV}$ pro pH^+ -Einheit. Der pK_1 -Wert der 1. Dissoziationsstufe des Durohydrochinons wird gefunden zu $pK_1 = 12,5 \pm 0,1$ ($25^\circ C$).

Das Redoxnormalpotential des Systems beträgt $E_0 = 0,472 \pm 0,002 \text{ V}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode im gleichen Lösungsmittel.

Polarographie und rotierende Scheibenelektrode liefern übereinstimmende Werte der Diffusionskoeffizienten des Durochinons $D_{DQ} = 6,00 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 1\%$ und des Durohydrochinons $D_{H_2DQ} = 4,88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2\%$ jeweils bei $25^\circ C$ und einer Ionenstärke 0,25 m.

Bei $pH^+ > 11$ kann nach Michaelis (21) und Brdicka (29) aus der Form der polarographischen Stromspannungskurven die Semichinonbildungs-konstante

$$K(pH^+) = \frac{c_S^2}{c_O \cdot c_R}$$

erschlossen werden. c_S , c_O und c_R sind die analytischen Konzentrationen der Stoffe Durosemichinon, Durochinon und Durohydrochinon in allen ihren Dissoziationsstufen. K steht in ausreichender Übereinstimmung mit dem ESR-spektroskopisch gemessenen Wert.

2. Die ESR-spektroskopische Messung der Semichinonkonzentration wird in einem X-Band-Spektrometer der Fa. AEG nach zweifacher Integration des Spektrums ausgeführt. Zur Eichung des internen Rubinsekundärstandards nach Singer (38) hat sich eine 0,1 m Lösung von CuCl_2 im gleichen Lösungsmittel gut bewährt.

Bei $\text{pH}^+ = 10,3$ und 25°C beträgt die Semichinonbildungskonstante $K = (1,37 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$.

Im pH^+ -Bereich zwischen den pK -Werten der Dissoziation des Semichinonradikals $\text{HDQ}^\cdot$ und der 1. Dissoziationsstufe des Durohydrochinons $8 < \text{pH}^+ < 11$ wird die theoretische pH^+ -Abhängigkeit der Semichinonbildungskonstante $K(\text{pH}^+) = K_b \cdot K_{12} / c_{\text{H}^+}^2$ bestätigt. K_b ist die Gleichgewichtskonstante der Symproportionierungsreaktion $\text{DQ} + \text{DQ}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{DQ}^\cdot$. K_{12} ist das Produkt aus 1. und 2. Dissoziationskonstante des Durohydrochinons. Experimentell wird gefunden $K_b \cdot K_{12} = 10^{-25,4} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$. ESR-spektroskopisch wird nur das Spektrum des Durosemichinonanions $\text{DQ}^\cdot$ bemerkt.

K_b kann aus seiner Abhängigkeit (54) von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (6.1) zu $K_b \approx 300$ abgeschätzt werden. Dabei erhält man näherungsweise auch die 2. Dissoziationskonstante des Durohydrochinons $K_2 \approx 10^{-15,5} \text{ Mol/l}$.

3. Als Untersuchungstechnik zur Aufklärung der Elektrodenkinetik des Redoxsystems an einer Goldelektrode wird die Messung potentiostatistischer stationärer Stromdichtespannungskurven bei $0,1 < \text{pH}^+ < 10,3$ und die Methode der elektrochemischen Reaktionsordnungen (5) benutzt.

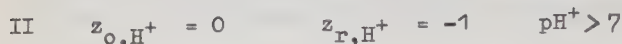
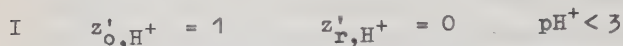
Grundsätzlich kann der von K.J.Vetter (6) angegebene Mechanismus zweier verschiedener aufeinanderfolgender Durchtrittsreaktionen mit nicht eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht auch an diesem System bestätigt werden.

Die elektrochemischen Reaktionsordnungen der Substanzen Durochinon DQ und Durohydrochinon H_2DQ sind unabhängig vom pH^+ :

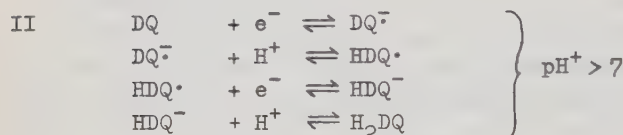
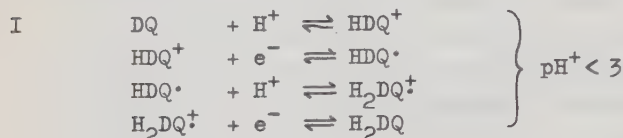
$$\left. \begin{array}{ll} z_{\text{r}, \text{DQ}} = 0 & z_{\text{r}, \text{H}_2\text{DQ}} = 1 \\ z_{\text{o}, \text{DQ}} = 1 & z_{\text{o}, \text{H}_2\text{DQ}} = 0 \end{array} \right\} 0 < \text{pH}^+ < 10$$

Die Indizes r bzw. o bedeuten anodisch bzw. kathodisch.

Die elektrochemischen Reaktionsordnungen der H^+ -Ionen sind für das saure und das alkalische pH^+ -Gebiet verschieden:



Daraus folgt eindeutig die Elektrodenkinetik des Redoxsystems an der Goldelektrode:



Die Reaktionsfolgen I und II sind die gleichen, die K.J.Vetter (7) erstmals für die Chinhydronelektrode an blankem Platin gefunden hat.

Die Rolle der H^+ -Ionen im Übergangsbereich $3 < pH^+ < 7$ und damit die Kinetik in diesem Bereich kann noch nicht als eindeutig geklärt betrachtet werden.

Im alkalischen Medium wird eine Inhibition der anodischen Dihydrochinonoxidation beobachtet, die wahrscheinlich auf das Eingreifen eines Methanoloxidationsproduktes zurückzuführen ist.

Die Gleichung der Stromspannungskurve für einen Mechanismus mit zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen und eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht und eine Gleichung für die Überlagerung zweier solcher Mechanismen bei nicht eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht werden angegeben.

Aus den Gleichungen für die Stromspannungskurven der Mechanismen I und II lässt sich mit Kenntnis der ESR-spektroskopisch gemessenen Gleichgewichtssemichinonkonzentration die Stationärkonzentration des Semichinons an der Elektrodenoberfläche für jede Überspannung berechnen.

Literatur

- (1) W.Vielstich, Brennstoffelemente, Weinheim 1965
- (2) F.Fichter, Organische Elektrochemie, Dresden 1942
- (3) M.J.Allen, Organic Electrode Processes, London 1958
- (4) K.J.Vetter, Chem.-Ing.-Techn. 35, 343 (1963)
- (5) K.J.Vetter, Elektrochemische Kinetik, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961
- (6) K.J.Vetter, Z.Naturforsch. 7a, 328 (1952); 8a, 823 (1953)
- (7) K.J.Vetter, Z.Elektrochem. 56, 797 (1952)
- (8) H.Diebler, M.Eigen, Z.Elektrochem. 65, 634 (1961)
- (9) L.Michaelis, M.P.Schubert, R.K.Reber, J.A.Kuck, S.Garnick, J.Am.Chem.Soc. 60, 1678 (1938)
- (10) J.H.Baxendale, H.R.Hardy, Trans.Faraday Soc. 49, 1433 (1953)
- (11) J.Dohrmann, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1963
- (12) J.A.V.Butler, D.W.Thomson, W.H.McLennan, J.Chem.Soc. 1933, 647
- (13) R.G.Bates, M.Paabo, R.A.Robinson, J.Am.Chem.Soc. 87, 415 (1965)
- (14) H.Schneider, H.Strehlow, Z.Elektrochem. 66, 309 (1962)
- (15) G.Kortüm, K.W.Koch, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 69, 677 (1965)
- (16) L.J.Gosting, P.S.Albright, J.Am.Chem.Soc. 68, 1061 (1946)
- (17) L.W.Schemilt, J.A.Davies, A.R.Gordon, J.Chem.Phys. 16, 340 (1948)
- (18) M.Breiter, Electrochim.Acta 9, 827 (1964)
- (19) M.Breiter, Electrochim.Acta 8, 973 (1963)
- (20) R.G.Bates, M.Paabo, R.A.Robinson, J.Phys.Chem. 67, 1833 (1963)
- (21) L.Michaelis, Chem.Rev. 16, 243 (1935)
- (22) J.B.Conant, L.F.Fieser, J.Am.Chem.Soc. 45, 2194 (1923)
- (23) G.Biedermann, Acta Chem.Scand. 10, 1340 (1956)
- (24) C.A.Bishop, L.K.J.Tong, J.Am.Chem.Soc. 87, 501 (1965)
- (25) L.J.Smith, I.M.Kolthoff, J.Am.Chem.Soc. 63, 1018 (1941)

- (26) B.Foresti, S.Musumeci, Bull.sed.accad.Gioenia sci.nat., Catania 5, 361 (1959)
- (27) O.H.Müller, Trans.Electrochem.Soc. 87, 441 (1945)
- (28) I.M.Kolthoff, J.J.Lingane, Polarography, New York 1952
- (29) R.Brdicka, Z.Elektrochem. 47, 314 (1941)
- (30) Organic Synthesis, Collective Vol. II, S.254
- (31) R.G.Bates, Determination of pH, Theory and Practice New York 1963
- (32) E.Bergmann, F.Bergmann, J.Organ.Chem. 3, 125 (1939)
- (33) B.Levich, Acta Physicochim.USSR 17, 257 (1942)
Disc.Faraday Soc. 1, 37 (1947)
- (34) D.P.Gregory, A.C.Riddiford, J.Chem.Soc. 1956, 3756
- (35) K.F.Blurton, A.C.Riddiford, J.electroanal.Chem. 10, 457 (1965)
- (36) A.Carrington, A.D.McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, New York 1967
- (37) D.J.E.Ingram, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, London 1958
- (38) L.S.Singer, J.appl.Phys. 30, 1463 (1959)
- (39) M.Plato, Techn.Bericht, AEG 1963, Nr. 11005
- (40) L.G.Stoodley, J.Electr.Contr. 14, 531 (1963)
- (41) V.R.Burgess, J.Sci.Instr. 38, 98 (1961)
- (42) P.H.Verdier, E.B.Whipple, V.Schomaker, J.Chem.Phys. 34, 118 (1961)
- (43) M.L.Randolph, Rev.Sci.Instr. 31, 949 (1960)
- (44) R.C.Rempel, Varian 3rd Workshop 1959, NMR and EPR Spectroscopy, New York 1960
- (45) B.Venkataraman, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 23, 588 (1955)
- (46) N.K.Bridge, G.Porter, Proc.Roy.Soc. 244, 259 (1958)
- (47) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1962
- (48) J.H.Baxendale, H.R.Hardy, Trans.Faraday Soc. 49, 1140 (1953)
- (49) B.Kabanov, Acta Physicochim.USSR 5, 193 (1936)
- (50) R.M.Hurd, J.Electrochem.Soc. 109, 327 (1962)
- (51) S.Gilman, M.W.Breiter, J.Electrochem.Soc. 109, 1099 (1962)
- (52) M.W.Breiter, Privatmitteilung
- (53) M.W.Breiter, Electrochim.Acta 7, 601 (1962)
- (54) E.Burstein, A.W.Davidson, Trans.Electrochem.Soc. 80, 175 (1941)

- (55) H.Gerischer, K.J.Vetter, Z.physik.Chem. 197, 92
(1951)

Am 11. Juni 1938 wurde ich als Sohn des Stadtinspektors Helmut Dohrmann und seiner Ehefrau Luise, geborene Bargmann, in Landsberg/Warthe geboren. 1945 übersiedelten wir nach Berlin. Das Abitur legte ich an der Ernst-Abbe-Schule in Berlin-Neukölln im März 1957 ab. Zum Sommersemester 1957 immatrikulierte ich mich an der Freien Universität Berlin für das Fach Chemie. Das Diplom-Vorexamen legte ich 1959 ab, das mündliche Diplom-Hauptexamen 1961. Das Diplom in Chemie erwarb ich 1963 mit einer Arbeit über "Untersuchungen zur Kinetik der kathodischen Reduktion des p-Benzochinons in Acetonitril", die ich unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. K.J. Vetter am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft ausführte. Die vorliegende Dissertation wurde anschliessend im Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin begonnen und 1967 abgeschlossen.

